Su P. 5917 9/13

N° 19.362. – 5m –

# HANDBUCH

DER

# PHARMACEUTISCHEN PRAXIS

oder

ERKLÄRUNG

DER IN DEN APOTHEKEN AUFGENOMMENEN

## CHEMISCHEN ZUBEREITUNGEN.

---

Mit ganz vorzüglicher Rückſicht

AUF DIE NEUE PREUSSISCHE PHARMACOPOE

und nach phyſiſch-chemiſchen Grundſätzen

entworfen

von

JUSTUS WILHELM CHRISTIAN FISCHER

Chemiae et Pharmac. Cult.

Nach dem Tode des Verfaſſers

durchgeſehen und verbeſſert herausgegeben

und

mit einer Vorrede begleitet

von

D. SIGISMUND FRIEDRICH HERMBSTÄDT

Königl. Preuſs. Geheimen Rathe, auch Ober-Medizinal- und Sanitätsrathe, ordentlichem öffentlichen Profeſſor der Chemie und Pharmacie am Königl. Collegio medico-chirurgico zu Berlin, der Königl. Academie der Wiſſenſchaften, auch der Naturforſchenden Geſellſchaft in Berlin, und mehrerer Academien und Societäten Mitgliede.

---

Zweyte Auflage.

---

LEIPZIG UND BASEL, 1808.

BEY HEINRICH AUGUST ROTTMANN.

WELLCOME
LIBRARY
INSTITUTE

F 1705 | 20

# Vorbericht

## zur zweyten Ausgabe.

Die erſte Auflage dieſes Buchs erſchien im Jahre 1801. Das Werk wurde auf meine eigne Veranlaſſung von dem Verfaſſer ausgearbeitet, der damals Gehülfe in meinem Laboratorium war, und den ich als einen meiner fleiſsigſten Schüler ſehr liebte und hochachtete. Ich glaubte damals nicht, daſs der redliche Fiſcher ſo früh ein Raub des Todes werden würde: vielmehr ging er einem ſorgefreyern Leben entgegen, indem er mit erhaltener Unterſtützung eines engliſchen Naturforſchers einen Mineralien-Handel errichtete, der ihm reichliches Brot zu verſchaffen ſchien: aber ſein natürlicher Hang zur Schwermuth, eine Folge des Drucks und der Nahrungsſorgen, mit welchen derſelbe in ſeinen frühern Jahren gekämpft hatte, wurde die nächſte Veranlaſſung zu ſeinem unglücklichen Lebens-Ende. Seine Lebensgeſchichte will ich hier nicht wiederholen, ſie iſt aus mehrern Journalen bekannt. Nichts ſoll mich aber von dem

Bekenntniſs abhalten, daſs ſeine Freunde einen bidern Freund, und die Wiſſenſchaften einen ſehr hoffnungsvollen Beförderer derſelben verloren haben, von dem ſich noch manche Aufklärung für die pharmaceutiſche Chemie mit Recht erwarten lieſs.

Die erſte Ausgabe des gegenwärtigen Werks iſt häufig geleſen worden, und hat vielen Nutzen geſtiftet. Es war total vergriffen, und auf Erſuchen des Verlegers meines Freundes habe ich daſſelbe revidirt, wo es nöthig war, verbeſſert, und mit einigen Zuſätzen vermehrt. Ich glaubte, dieſe nicht mehr häufen zu müſſen, um das Werk nicht zu voluminös zu machen, und den Ankauf deſſelben für angehende Pharmaceuten, für welche ſolches hauptſächlich beſtimmt iſt, dadurch zu erleichtern. Sein innerer Werth iſt bereits gerechtfertiget; und das Buch bedarf daher nicht meiner Anpreiſung, um brauchbar befunden zu werden. Berlin, im Aprill 1808.

Hermbſtädt.

# Vorrede

## zur erſten Ausgabe.

Das gegenwärtige Buch, welches ich auf Verlangen des Herrn Verfaſſers mit einem Vorberichte zu begleiten die Ehre habe, iſt beſtimmt, angehenden Pharmaceutikern als ein Leitfaden zu dienen, nach welchem ſie das Wiſſenſchaftliche ihrer täglichen Arbeiten ſtudieren, und ſich zur richtigen Beurtheilung derſelben und ihrer Erfolge gewöhnen können. Es enthält daher eine

Darſtellung der wichtigſten chemiſchen Prozeſſe, welche in der Pharmacie aufgenommen worden ſind, in alphabetiſcher Ordnung, nebſt einer Erläuterung derſelben, nach wiſſenſchaftlichen Lehrſätzen und nach den neueſten Entdeckungen der Chemie und Phyſik.

Der Herr Verfaſſer hat überall die neue preuſsiſche Pharmacopoe von 1799 dabey zum Grunde gelegt, und ſein Buch iſt daher als ein Commentar derſelben in Hinſicht ihres praktiſchen Theils zu betrachten, welcher den Apothekern der Königlich Preuſsiſchen Staaten, die nach jener Pharmacopoe zu operiren verpflichtet ſind, um ſo willkommner ſeyn wird, da ſie dieſes Handbuch dem Lernenden zu ſeinem Selbſtſtudium in die Hände geben, und ihn ſelbſt darnach bey vorkommenden Fällen auf eine bequeme Art unterrichten können.

Da indeſſen der Verfaſſer ſich nicht bloſs damit begnügt hat, die Operationen zu be-

ſchreiben, und ihre Erfolge ſcientifiſch zu erklären; da er vielmehr auch die Kennzeichen der Güte und Echtheit von den fertigen Präparaten angegeben hat, ſo wie die Methoden, nach welchen ſie geprüft und in Hinſicht ihrer Güte beurtheilt werden müſſen, ſo wird gedachtes Buch auch den Stadt- und Landphyſikern, ſo wie jedem praktiſchen Arzte, dem die Viſitationen der Apotheken obliegen, ein ſehr bequemes Handbuch ſeyn, nach welchem derſelbe die erforderlichen Prüfungen der vorhandenen Arzeneyen vornehmen kann.

Die Darſtellung der abgehandelten Gegenſtände iſt klar und deutlich, und nach den neueſten wiſſenſchaftlichen Grundſätzen abgefaſſet. Die beygefügte Literatur ſetzt den Leſer in den Stand, über die abgehandelten Gegenſtände weiter nachzuleſen; und das Ganze kann dem Apotheker jedes Landes zur allgemeinen Richtſchnur dienen, da es ihm an einem ähnlichen Werke noch gänzlich mangelte.

Der Herr Verfaſſer bedarf übrigens meines beſondern Lobes nicht, er hat ſich durch ſeine Arbeit den Beyfall ſeiner Leſer hinreichend geſichert. Ich wünſche ihm eine dauerhafte Geſundheit, und die Wiſſenſchaften werden ſich gewiſs noch viel Nützliches von ihm zu verſprechen haben. Berlin, den 17. Aprill 1801.

D. Hermbſtädt.

1) *Acetum concentratum*, *Acetum deſtillatum concentratum*, *Spiritus Aceti.* (Concentrirter Eſſig, Eſſiggeiſt.)

Die neue Preuſsiſche Pharmacopoe liefert hierzu eine Vorſchrift, welche vor allen andern den Vorzug verdient, da der auf dieſe Art bereitete concentrirte Eſſig, man mag zu ſeiner Bereitung ſtarken oder ſchwachen Eſſig anwenden, immer eine beſtimmte Stärke erhalten muſs.

Ein Pfund trocknes kohlenſaures Kali (55.) wird mit deſtillirtem Eſſig (2.) völlig geſättigt, die erhaltene Flüſſigkeit wird filtrirt bis zu vierzig Unzen abgedampft, in eine Retorte gebracht, und hierauf zwölf Unzen concentrirte Schwefelſäure (15.), welche vorher mit acht Unzen Waſſer verdünnt worden iſt, zugeſetzt. Hierauf wird der Hals der Retorte, von der anhängenden Schwefelſäure dadurch befreyet, daſs noch vier Unzen deſtillirtes Waſſer ſo in die Retorte gegoſſen werden, daſs ſie die Seitenwände des Halſes zugleich mit abſpülen. Die Retorte wird ins Sandbad gebracht, mit einer geräumigen Vorlage verſehen, und die Deſtillation bis zur Trockne fortgeſetzt.

Ein auf dieſe Art bereiteter concentrirter Eſſig iſt, in ſo fern als er zum mediziniſchen Ge-

brauch beſtimmt iſt, und hier der Arzt eine immer gleich concentrirte Säure verlangen kann, allen andern vorzuziehen. Ein Pfund Kali erfordert zu ſeiner Sättigung eine beſtimmte Menge concentrirter Eſſigſäure, und wird daſſelbe nur in ſeinem gewöhnlichen trocknen Zuſtande angewendet, wie es in jeder Officin ſeyn muſs, ſo wird es auch immer nur ein und die nemliche Menge Säure in ſich aufnehmen. Geſetzt, ein Pfund Kali carb. ſiccum brauche zu ſeiner Sättigung 12 Unzen der allerconcentrirteſten, völlig waſſerfreyen Eſſigſäure (welches bloſs willkührlich angenommen iſt), ſo wird es, wenn daſſelbe mit deſtillirtem Eſſig geſättigt wird, nicht immer gleiche Quantitäten deſſelben zu ſeiner Sättigung brauchen, ſondern es wird die nöthige Menge des deſtillirten Eſſigs mit ſeiner Stärke in genauem Verhältniſs ſtehen. Es iſt daher, die Mühe des längern Evaporirens abgerechnet, ganz gleichgültig, ob der Apotheker zur Sättigung ſeines Kali einen ſchwachen oder ſtarken deſtillirten Eſſig anwendet, da er immer eine Menge annehmen muſs, in welcher die angenommenen zwölf Unzen der ſtärkſten Eſſigſäure vorhanden ſind: ob dieſe nun in 10 oder in 50 Quart enthalten ſind, hat auf das Präparat keinen Einfluſs, da die geſättigte Lauge bis zu 40 Unzen evaporirt werden muſs.

Die Eſſigſäure hat eine nähere Verwandtſchaft zum Kali als die Kohlenſäure, welche vorher mit ihm verbunden iſt; ſie verbindet ſich daher mit dem Kali und treibt die Kohlenſäure aus, welche unter Aufbrauſen entweicht. Die Lauge ent-

hält nach völliger Sättigung essigsaures Kali. Wird nun diese Lauge, nachdem sie bis zu vierzig Unzen evaporirt ist, mit verdünnter concentrirter Schwefelsäure übergossen, so verbindet sich die Schwefelsäure, welche die Essigsäure, in ihrer Verwandtschaft zu den Alkalien, weit übertrifft, mit dem Kali, wodurch die Essigsäure ausgeschieden wird. Diese läßt sich, wegen ihrer beträchtlichen Flüchtigkeit, mit den Wasserdämpfen zugleich über destilliren, und stellt nun eine mit Wasser verdünnte Essigsäure dar. Der Rückstand in der Retorte ist schwefelsaures Kali. Es sind bey dieser Arbeit gewisse Vortheile zu beobachten, welche, wenn es dem Arbeiter um eine reine nicht brenzliche Säure zu thun ist, in folgenden bestehen.

Man muss sich wohl hüten, das Feuer gegen das Ende der Destillation nicht zu sehr zu verstärken. Es ist leicht möglich, dass einige Drachmen essigsaures Kali, welche der Zersetzung durch Schwefelsäure *) entgangen sind, mit dem schwefelsauren Kali zurück bleiben, wird nun zu Ende der Destillation

*) Die Vorschrift der neuen Pr. Pharm. ist zwar so eingerichtet, dass alles essigsaure Kali zersetzt werden muss. Da aber die Schwefelsäure auch nicht im Ueberschuss zugesetzt werden darf, und auch die sehr concentrirte aus verschiedenen Fabriken verschiedene Grade der Stärke haben kann, so ist es leicht möglich, dass bey der genauesten Arbeit, entweder ein unbedeutendes Plus oder Minus der Schwefelsäure Statt finden kann, wo dann im letztern Fall ein kleiner Theil des essigsauren Kali's unzersetzt bleiben wird. Dieses zu verhüten, hätte auch das spec. Gewicht der Schwefelsäure vorgeschrieben werden müssen, welches aber dem ungeübten Arbeiter Schwierigkeiten verursachen könnte.

die Hitze zu sehr verstärkt, so wird die mit dem Kali gebundene Essigsäure zersetzt; es entsteht brenzlichtes Oel, welches das im Kolben befindliche Destillat verunreinigen und brenzlicht machen würde. Dieses zu verhüten, thut man wohl, wenn fast alles übergegangen, und der Rückstand in der Retorte schon ziemlich trocken ist, die Vorlage, welche das Destillat enthält, mit einer neuen zu vertauschen, wo nun, im Fall ja etwas brenzlichtes Oel übergehen sollte, doch das schon erhaltene Destillat vor Verunreinigung gesichert ist. Doch ist eine so starke Hitze auch gegen das Ende nicht einmal nöthig.

(Man kann indessen so wohl die Bildung der brenzlichen Essigsäure, als auch die Erzeugung einer schwefelichen Säure, welche oft Statt findet, dadurch verhüten, dass man der mit destillirtem Essig neutralisirten Flüssigkeit von einem Pfunde Kali, 8 Unzen fein zerriebnen Braunstein von der Destillation zusetzt, welcher, durch seinen Gehalt an Sauerstoff, die Bildung der schwefelichen Säure verhütet, und so allemal eine reine Essigsäure in die Vorlage übergehen läst. *H.*)

Eine andere Methode, die Essigsäure ziemlich concentrirt zu erhalten, besteht darin, dass man den destillirten Essig einer starken Frostkälte aussetzt: dies geschieht am besten in flachen irdenen Geschirren von Fayence, Steingut, oder Porcellan. Es wird hierbey das Wasser coagulirt oder in Eis verwandelt, da hingegen die Säure einen weit stärkern Grad der Kälte auszuhalten im Stande ist, ehe sie in

einen ſtarren oder concreten Zuſtand übergeht. Man ſetzt den deſtillirten Eſſig in leicht bedeckten irdenen Geſchirren der Kälte aus, hat ſich eine ziemliche Eiskruſte gebildet, ſo durchſtöſst man dieſe, läſst die unter derſelben befindliche Flüſſigkeit in ein anderes Gefäſs ablaufen, und ſtellt ſie von neuem der Einwirkung der Kälte aus, wo man denn wie vorher verfährt, und dieſe Arbeit ſo lange fortſetzt, bis ſich keine feſte compacte Eiskruſte mehr bildet. Dieſe Methode iſt für den Chemiker, welcher bloſs eine etwas verſtärkte Eſſigſäure wünſcht, ohne gerade den Concentrationspunkt derſelben genau zu wiſſen, recht gut anwendbar. Aber nicht ſo für den Apotheker; denn es iſt nicht möglich bey dieſer Arbeit, ohne weitläuftige hydroſtatiſche Abwiegungen, den Grad der Concentration dieſer Säure zu erfahren, noch weniger aber derſelben eine ſich immer gleich bleibende Stärke zu verſchaffen. Uebrigens geht auch zuletzt, wo ſich das Eis nur ſehr locker und musartig zeigt, eine groſse Menge demſelben anhängende Eſſigſäure verloren. Es iſt daher die erſtere von der Preuſsiſchen Pharmacopoe vorgeſchriebene Methode dieſer letztern ſehr vorzuziehen.

Die Güte der concentrirten Eſſigſäure beſteht hauptſächlich darin, daſs ſie keinen brandigen Geruch hat, welcher, wie ſchon oben bemerkt iſt, von einem zu ſtarken Feuer gegen Ende der Deſtillation herrührt. Man kann ihr dieſen Geruch, wenn er zu auffallend ſeyn ſollte, durch eine Rectification über den 20ſten Theil ihres Gewichts ausgeglühete gepul-

verte Kohlen benehmen. Sie mufs einen ſtarken durchdringenden Geruch und Geſchmack beſitzen, und durch die Auflöſung des eſſigſauren Bleyes, oder des eſſigſauren Baryts *), (ſo wie des ſchwefelſauren Silbers *H.*) keine Trübung erleiden. Im erſtern Fall iſt ſie mit Schwefelſäure verunreinigt, von welcher man ſie am beſten dadurch reinigt, dafs man ihr ſo lange eine Auflöſung der eſſigſauren Baryterde zuſetzt, bis kein Niederſchlag mehr entſteht; ſie wird hierauf von neuem einer Deſtillation bis zur Trockne unterworfen, und iſt jetzt zum mediziniſchen Gebrauch anwendbar. Herr D. Leonhardi ſchlägt vor, die mit Schwefelſäure verunreinigte Eſſigſäure über reine Thonerde zu rectificiren, mit welcher die Schwe-

*) Es iſt dem Apotheker nicht nur Pflicht, die offizinellen chemiſchen Praeparata gut zu verfertigen, ſondern auch ſich diejenigen gegenwirkenden Mittel (Reagentia) zu bereiten, durch welche er die Güte ſeiner Präparate erforſchen kann. Ich werde daher in vorkommenden Fällen, wo nicht offizinelle chemiſche Präparate zur Erforſchung der Güte der Arzneymittel angewandt werden müſſen, die Bereitung derſelben in ſo kurz und deutlich als möglich gefaſsten Noten beyfügen, und darauf hindeuten. Die eſſigſaure Baryterde wird bereitet, indem man die zur Bereitung der ſalzſauren Baryterde (26.) nöthige kohlenſaure Baryterde in concentrirter Eſſigſäure auflöſt, und die Auflöſung filtrirt, ſie iſt nicht leicht kryſtalliſirbar, doch läſst ſie ſich, nach Buchholz, kryſtalliſiren, wenn man die hinlänglich abgedunſtete Lauge der freiwilligen Verdunſtung an der Sonnenwärme überläſst. (S. Journal der Pharmacie von D. J. B. Trommsdorff, 1ſter Band, 2tes Stück, S. 77. f. f.) Doch iſt dies als Reagens entbehrlich, und man braucht ſich blofs die Auflöſung zu bereiten.

felsäure sich verbindet, die Essigsäure aber nicht. Siehe Macquers chem. Wörterbuch, 2ter Theil, S. 111. (Im zweyten Fall ist sie mit Salzsäure verunreinigt, welche gemeiniglich aus dem Kali, vorzüglich dann abzustammen pflegt, wenn solches aus Pottasche bereitet war. Von der beygemengten Salzsäure kann die Essigsäure nur durch essigsaures Silber befreyet werden; wobey das Silberoxyd sich mit der Salzsäure verbindet, und als salzsaures Silber unauflöslich zu Boden fällt, die reine Essigsäure hingegen durch den Weg der Destillation abgeschieden werden kann. *H.*)

Pharmacologie von Fr. A. C. Gren, 2ter Theil, 1800.

2) *Acetum destillatum.* (Destillirter Essig.)

Auch der beste rohe Essig ist mit vielen fremdartigen, nachher ausführlich zu erwähnenden, Stoffen gemischt, von welchen er am besten durch eine Destillation befreyet werden kann.

Eine geräumige gläserne Retorte wird, dreyviertel ihres Inhalts, mit rohem Essig gefüllt, ins Sandbad gelegt, mit einer Vorlage versehen, und die Destillation angefangen. Die erste übergehende Flüssigkeit ist von sehr angenehmen durchdringenden Geruch, es ist eine wahre mit Wasser verdünnte versüsste Essigsäure (18.), und entsteht aus der Essigsäure und den dem rohen Essig zufällig beygemischten, durch die Essiggährung nicht zersetzten, Weingeist. Es folgt hierauf eine wässerichte Flüssigkeit, welche etwa den 10ten Theil des angewendeten rohen Essigs beträgt, und äusserst wenig sauer

ſchmeckt, ſie beſteht faſt aus bloſsem Waſſer, welches eher als die etwas feuerbeſtändigere Eſſigſäure übergegangen iſt, und weggegoſſen werden kann. Nach und nach wird die übergehende Flüſſigkeit merklich ſaurer, und iſt als eine mit vielem Waſſer verdünnte Eſſigſäure zu betrachten. Je länger die Deſtillation fortgeſetzt wird, deſto ſtärker und ſaurer wird die übergehende Flüſſigkeit, und muſs nun, um einen gleichförmigen deſtillirten Eſſig zu erhalten, mit der vorher übergegangenen ſchwächern vermiſcht werden. Die Deſtillation wird fortgeſetzt, bis ungefähr der achte Theil des angewandten Eſſigs noch in der Retorte rückſtändig iſt, und die übergehende Säure einen brenzlichen Geruch zeigt. Es iſt nothwendig, beſonders gegen das Ende der Deſtillation, ſehr behutſam mit dem Feuer umzugehen, weil man durch zu ſtarkes Feuer den Zeitpunkt, wo der Eſſig brenzlich überzugehen anfängt, weit früher herbeyführet, und hierdurch den ſtärkſten und beſten Theil des Deſtillats verliert. Der Rückſtand in der Retorte iſt eine ſchwarze dickliche Flüſſigkeit, von unangenehmen brenzlichen Geruch, und ſehr ſauren Geſchmack, ſie führt den Namen Sapa aceti.

Die Deſtillation des Eſſigs aus gläſernen Gefäſsen, iſt freilich am mehreſten zu empfehlen, weil man dadurch vor jeder Verunreinigung des Deſtillats geſichert iſt. Indeſs iſt dieſelbe für den Apotheker, welcher den deſtillirten Eſſig zu ſo vielen Präparaten braucht, äuſserſt beſchwerlich, und faſt gar nicht anwendbar, indem derſelbe, um ſich dreiſsig bis vierzig Quart deſtillirten Eſſig zu verſchaffen, die

Deſtillation wenigſtens 6 bis 8 mal unternehmen müſste, und dieſe Mühe, nebſt den ſehr beträchtlichen Koſten der verſchwendeten Feuermaterialien, wird ihm nicht vergütet. Die neue Preuſsiſche Pharmacopoe erlaubt daher zur Deſtillation des Eſſigs ſehr gut verzinnte Blaſen und Helme, mit einer Kühlgeräthſchaft aus reinem engliſchen Zinne, und in der That iſt auch mit dieſer Geräthſchaft für die Verunreinigung des Eſſigs durch metalliſche Theile wenig zu fürchten.

Der rohe Eſſig beſteht aus der Eſſigſäure mit vielen wäſſerichten Theilen, wozu noch Schleim, Extractivſtoff, zuweilen unzerſetzter Weingeiſt und Zuckerſtoff, Weinſtein, Weinſteinſäure, Kleeſäure, Aepfelſäure u. dgl. zu rechnen ſind. Um ihn von allen dieſen fremden Stoffen zu befreyen, kennen wir bis jetzt keinen andern Weg, als die Deſtillation; die Eſſigſäure iſt flüchtig, und geht daher in Verbindung mit dem Waſſer über. War etwas unzerſetzter Weingeiſt zugegen, ſo wird dieſer, als die flüchtigſte Flüſſigkeit, in Verbindung mit etwas Eſſigſäure und wäſſerichten Theilen, zuerſt übergehen. Gegen Ende der Deſtillation erleiden die dem Eſſig beygemiſchten verbrennlichen Stoffe durch die Hitze eine Zerſetzung, es wird brenzliches Oel erzeugt, dieſes geht in Verbindung mit der Eſſigſäure über, und verunreinigt dieſelbe. Dieſes zu verhüten, ſoll man nach Stahl *) die Deſtillation unterbrechen, dem Rückſtande in der Blaſe Waſſer zuſetzen, und von neuem deſtilliren, wodurch freilich das brenz-

*) Man ſehe Pharmacol. von F. A. C. Gren, 2ter Th. pag. 21.

licht-werden des Deſtillats zum Theil verhindert, allein auch ein ſehr wäſſerichter und ſchwacher deſtillirter Eſſig erhalten wird. Weit vorzüglicher iſt die vom Herrn Prof. Lowitz vorgeſchlagene Methode *), nach welcher dem rohen Eſſig $\frac{1}{15}$ feines Gewichts ausgeglühete gepulverte Kohlen zugeſetzt werden. Man hat durch dieſen koſtenloſen Zuſatz den Vortheil, den Eſſig zwar nicht ganz bis zur Trockne, aber doch bis auf einen ſehr geringen Rückſtand abdeſtilliren zu können, ohne das Deſtillat brenzlich zu erhalten; doch iſt auch hier gegen das Ende der Deſtillation behutſame, aber auch nicht zu ſchwache, Feuerung zu empfehlen. Die zuletzt übergehende Eſſigſäure iſt, wegen ihrer gröſsern Feuerbeſtändigkeit als die des Waſſers, weit ſtärker und concentrirter; ſie bleibt aber bey der gewöhnlichen Deſtillation gröſstentheils mit dem Rückſtande im Deſtillirgefäſse vermiſcht zurück, und geht deshalb verloren **), weil ſie mit zu vielen brenzlichten Theilen verunreinigt, und daher gar nicht brauchbar iſt. Bey der Lowitziſchen Me-

*) Man ſehe Hahnemanns Apothekerlexicon.

**) Ich habe dieſen Rückſtand, mit Natron geſättigt, mit dem gröſsten Nutzen zur Bereitung des Eſſigäthers (18.) anwenden ſehen. Der Aether war vortrefflich, und ohne allen unangenehmen brenzlichen Geruch. Am beſten gelang es, wenn die ſchmutzige Lauge des eſſigſauren Natrons vorher mit etwas Kohlenpulver gekocht, filtrirt, und zur möglichſten Trockenheit gebracht, und die Schwefelſäure in etwas gröſsern, als dem gewöhnlichen Verhältniſs angewendet wurde. Ich habe dieſe Arbeit, nach Herrn Klingers Methode, ſelbſt wiederholt, und ſie iſt mir recht gut gelungen, nur muſs der Aether wie gewöhnlich rectificirt werden.

thode wird dieselbe weit später mit brenzlichen Theilen verunreinigt, und kann daher fast gröstentheils mit übergetrieben werden. In wie fern die Kohle hier das brenzlicht-werden des Destillats verhindert, ist noch nicht entschieden, wir kennen blos ihre Eigenschaft, verschiedene gefärbte Flüssigkeiten zu entfärben, und ihnen verschiedene fremdartige Gerüche zu benehmen, allein die Ursache dieser Wirkung ist bis jetzt noch unbekannt, so mannigfaltige Erklärungen auch darüber vorhanden sind.

Die Güte eines destillirten Essigs hängt zum Theil mit von der Reinheit desselben in seinem rohen Zustande ab. Die Essigbrauer pflegen nemlich demselben, mit verschiedenen scharfen zum Theil flüchtigen, zum Theil feuerbeständigen Stoffen, eine gröfsere Schärfe zu geben; sind diese Stoffe flüchtig, so wird auch der destillirte Essig damit verunreinigt seyn, welches schwer zu entdecken ist. Ich nehme aber hier Gelegenheit, die von Hermbstädt *) angegebenen Prüfungsmittel des rohen Essigs in möglichster Kürze zu erwähnen.

Zur Entdeckung der Schwefelsäure, mit welcher der Essig oft verfälscht ist, dient die salpetersaure Baryterde **). Sie zeigt den geringsten schwefelsauren Gehalt an: indem sich die Baryterde mit der Schwefelsäure zu einem weisen höchst unauflöslichen Niederschlag verbindet.

*) Man sehe Berl. Jahrbuch der Pharmacie 1798.

**) Sie wird mittelst der Salpetersäure, wie die essigsaure Baryterde (S. 6. Anmerkung) bereitet, sie ist leicht krystallisirbar.

Das essigsaure Bley (3.) macht einen Niederschlag auch in dem besten Weinessig, indem weinsteinsaures Bley entsteht. Ob der Niederschlag schwefelsaures oder weinsteinsaures Bley ist, entscheidet ein Zusatz von reiner Salpetersäure (11.); das weinsteinsaure Bley wird dadurch aufgelöst, das schwefelsaure Bley aber bleibt unaufgelöst zurück. Ist der Essig mit ätzenden Pflanzenstoffen, z. B. Capsicum annuum, Anthemis pyrethrum u. s. w. verfälscht, so findet man dieses, indem man die Oberlippe des Mundes mit dem zu prüfenden Essig, die Unterlippe aber mit einem vorhandenen sehr reinen Essig bestreicht. Wenn nach einigen Minuten beyde Lippen trocken sind, so zeigt sich an der mit verfälschtem Essig bestrichenen ein Brennen, welches an der mit reinem Essig bestrichenen nicht bemerkbar ist. Zweitens findet man diese Verfälschung, wenn man etwas von dem zu prüfenden Essig zur Extractconsistenz verdunstet, war er mit ätzenden Stoffen geschärft, so hat der Rückstand einen brennenden Geschmack. Sollte für den Weinessig ein wohlfeilerer Bier- oder Obstessig substituirt worden seyn, so findet man dies durch Verdunsten des Essigs zur Trockne, und Verbrennung des Rückstandes. Zeigt dieser verbrannte Rückstand durchs Auslaugen einigen Kaligehalt, so war es Weinessig, ist dies aber nicht der Fall, so war es Bier- oder Obstessig. Der Weinessig enthält nemlich Weinstein, welcher durch das Verbrennen zersetzt wird, und Kali zurücklässt. Bier- und Obstessig können zwar Aepfel- und Weinsteinsäure (17.)

enthalten, aber keinen Weinſtein, folglich können ſie auch kein Kali durch dieſe Behandlung liefern. Der deſtillirte Eſſig kann ſehr rein ſeyn, obgleich von weniger Stärke, wenn er auch aus einem verfälſchten rohen Eſſig bereitet wurde. Seine Fehler beſtehen mehrentheils in zu groſser Schwäche, und brenzlichem Geruch, dies zeigt Geſchmack und Geruch. Ein Gehalt an Kupfer, welcher dadurch entſteht, wenn die Deſtillation in ſchlecht verzinnten, oder wohl gar kupfernen Blaſen unternommen wird, entdeckt ſich durch Zuſatz von kauſtiſchem Salmiakgeiſt (61.), welcher eine blaue Farbe hervorbringt. Das Ammonium ſchlägt nemlich das Kupferoxyd aus dem Eſſig nieder, wird es aber im Ueberſchuſs zugeſetzt, ſo löſt es den entſtandenen Niederſchlag wieder auf, und färbt die Flüſſigkeit blau. Hierdurch kann der allergeringſte Kupfergehalt ausgemittelt werden, und es iſt wohl die nöthigſte Probe, welche man mit dem deſtillirten Eſſig vorzunehmen hat. Schwefelſäure wird er ſchwerlich enthalten, auch wenn der rohe Eſſig damit verfälſcht geweſen wäre, da dieſe weit feuerbeſtändiger, als die Eſſigſäure iſt. Indeſs läſst ſich dieſelbe, wie ſchon erwähnt iſt, durch eſſigſaures Bley ſehr leicht finden, wobey ein entſtehender Niederſchlag nicht erſt mit Salpeterſäure zu behandeln iſt, indem in dem deſtillirten Eſſig keine Weinſteinſäure vorhanden ſeyn kann.

Handbuch der Apothekerkunſt, von J. F. Weſtrumb. S. 275.

Apothekerlexicon von S. Hahnemann 1793. Iſten Theils Iſte Abtheilung.

3) *Acetum ſaturninum. Acetum Lythargirii. Extractum Saturni Goulardi.* (Bleyeſſig.)

Nach der Vorſchrift der neuen Preuſs. Pharmacopoe wird ein Theil Mennige mit zwölf Theilen deſtillirten Eſſigs (2.) in einem irdenen Geſchirr, unter beſtändigem Umrühren, bis auf den dritten Theil der Flüſſigkeit eingekocht, filtrirt und zum Gebrauch aufbewahrt.

Die Mennige iſt der Bleyglätte deshalb vorzuziehen, weil letztere mehrentheils kupferhaltig iſt.

Die gewöhnliche Bereitungsart dieſes Bleymittels iſt, daſs man 1 Theil Bleyglätte oder Mennige mit vier Theilen rohen Eſſigs, unter beſtändigem Umrühren ſo lange kocht, bis die Auflöſung die Lackmustinctur *) nicht mehr röthet, ſie wird hierauf durch das Filtrum von dem weiſsen Bodenſatze geſchieden und aufbewahrt.

Wird die Arbeit mit deſtillirtem Eſſig unternommen, ſo geſchieht hierbey bloſs eine Auflöſung

*) Die Lackmustinctur wird bereitet, indem man 2 Quentchen Lackmus mit 4 Unzen kochenden deſtillirten Waſſers übergieſst, einige Stunden ſtehee läſst, hierauf die blaugefärbte Flüſſigkeit vom Bodenſatze abgieſst und aufbewahrt. Sie gibt bey Saturationen ein vortreffliches Mittel ab, den Sättigungspunkt genau zu treffen, indem ſie von Säuren geröthet wird. Bequemer iſt es noch, mit dieſer Tinctur ſich Papierſtreifen zu färben, und dieſe in die zu prüfende Flüſſigkeit bloſs einzutauchen. Wenn man dieſes blaue Lackmuspapier durch eine ſehr verdünnte Säure, z. B. deſtillirten Eſſig, welcher noch mit 16 Theilen Waſſer verdünnt iſt, röthet, ſo erhält man das empfindlichſte Reagens für Alkalien, welche dieſem Papier ſeine vorige blaue Farbe wieder geben.

des Bleyoxyds in Eſſigſäure, und der Rückſtand iſt reines aufgelöſtes Bleyoxyd. Wird hingegen roher Eſſig angewendet, ſo iſt der Rückſtand weit beträchtlicher und weiſs. Der rohe Eſſig enthält nemlich Weinſtein (S. 12.). Die Weinſteinſäure hat eine nähere Verwandtſchaft zum Bleyoxyd als die Eſſigſäure, ſie verbindet ſich daher mit demſelben zu weinſteinſaurem Bley, welches unaufgelöſt zu Boden fällt; iſt nun alle vorhandene Weinſteinſäure mit dem Bleyoxyd geſättigt, ſo geht erſt die Verbindung der Eſſigſäure mit dem noch vorhandenen Bleyoxyd vor ſich. Der Rückſtand auf dem Filtro wird alſo hier nicht, wie im vorigen Falle, bloſses Bleyoxyd ſeyn, ſondern gröſstentheils weinſteinſaures Bley. Wird der ſo erhaltene Bleyeſſig bis zur dicklichen Syrupsconſiſtenz abgeraucht, ſo führt er den ſehr uneigentlichen Namen Bleyextract, Extractum Saturni Goulardi.

Da ſo wohl der rohe als deſtillirte Eſſig von ſehr verſchiedener Stärke vorkommt, auch die Bleyglätte, oft auch die Mennige mit Kupfer verunreinigt ſind, und daher eine in ihrer Qualität ſehr verſchiedene Bleyauflöſung erhalten werden muſs, ſo ſchlägt Hermbſtädt *) vor, den Bleyeſſig aus einer Auflöſung von einem Theil Bleyzucker (eſſigſaurem Bley) **), in vier Theilen deſtillirten Waſſers;

*) Man ſehe Berl. Jahrbuch der Pharmacie 1798. S. 98.

**) Der Bleyzucker wird nicht in Apotheken ſelbſt bereitet, ſondern in beſonders dazu eingerichteten Fabriken, welche auch zugleich das Bleyweiſs (kohlenſaures Bleyoxyd) liefern. Erſterer wird bereitet, indem man

den Bleyextract hingegen aus einem Theil Bleyzukker und 3 Theilen deſtillirten Waſſers, durch die Auflöſung zu bereiten, welches ein ſich immer gleich bleibendes Mittel liefern würde.

(Neuere Erfahrungen haben indeſſen gelehrt, daſs gewöhnlicher Bleyextract und Bleyzucker weſentlich dadurch von einander verſchieden ſind, daſs im erſtern das Bleyoxyd und die Eſſigſäure in abſoluter, im letztern Fall aber bloſs in relativer Neutralität mit einander vereinigt ſind. Will man daher den Bleyzucker zur Zubereitung des Aceti Saturnini anwenden, ſo muſs ihm der vierte Theil Ceruſſa beygeſetzt, und alles bis zur völligen Auflöſung mit dem Waſſer gekocht werden. *H.*)

Proben auf die Güte des Bleyeſſigs ſind:

1) Er darf das Lackmuspapier nicht röthen, weil er ſonſt noch überſchüſſige Eſſigſäure enthält.

Durch Ammonium (61.) entſteht zwar ein weiſser Niederſchlag, aber die Flüſſigkeit darf nicht blau gefärbt erſcheinen, weil ſonſt Kupfer in derſelben vorhanden war.

Zur Erforſchung der erforderlichen Stärke dient das ſpec. Gewicht deſſelben. Nach Herr D. Hahnemann muſs der Bleyeſſig ein ſpecifiſches Gewicht von 1500 gegen das Waſſer haben, oder mit

das Bleyweiſs in deſtillirtem Eſſig auflöſet, die Auflöſung bey ſehr gelinder Wärme evaporirt, und zur Kryſtalliſation befördert. Es iſt ein nadelförmig kryſtalliſirtes, ſüſs zuſammenziehend ſchmeckendes, leicht auflösliches, Salz.

mit andern Worten, ein Glas, welches genau 1000 Gr. Waſſer hält, muſs 1500 Gr. Bleyeſſig halten, das heiſst: er muſs $1\frac{1}{2}$ mal ſpecifiſch dichter als Waſſer ſeyn.

Apothekerlexicon von S. Hahnemann, 1ſten Theils 1ſte Abtheilung.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band 1800.

4) *Acidum aceticum, Acetum concentratiſſimum, Spiritus aceti concentratiſſimus, Acetum vini radicatum, Alcohol aceti, Acetum radicale.* (Eſſigalkohol, reine Eſſigſäure, radicaler Eſſig.)

Ich wähle unter den mannigfaltigen Vorſchriften zur Bereitung dieſer Säure nur die vorzüglichſten aus. Ein Theil trocknes eſſigſaures Kali (54.) wird in einer gläſernen Retorte mit einem halben Theil concentrirter Schwefelſäure (15.) übergoſſen, welches, um den Hals der Retorte nicht mit Schwefelſäure zu verunreinigen, am beſten ſo geſchieht, daſs man die Schwefelſäure durch eine gläſerne Röhre, welche bis in die Wölbung der Retorte reicht, einträgt. Es wird eine trockene Vorlage genau anlutirt, und die Deſtillation bey anfangs mäſsigem, gegen das Ende verſtärkten, Feuer unternommen. Die auf dieſe Art erhaltene Eſſigſäure iſt ſehr concentrirt, von äuſserſt durchdringendem Geruch und Geſchmack. Mehrentheils aber iſt ſie mit unvollkommener Schwefelſäure (ſchwefelichter Säure) verunreinigt, wovon ſie, nach Hermb-



STADTBIBLIOTHEK BRESLAU

ſtädt *), durch nochmalige Rectification über den 8ten Theil ihres Gewichts Braunſtein gereinigt werden kann. Weſtendorf **) ſchlägt zur Bereitung dieſer Säure, ſtatt des eſſigſauren Kali's, das kryſtalliſirte eſſigſaure Natron (68.) vor. Trocknes und an der Luft zerfallenes würde hier den Vorzug verdienen, indem es weniger wäſſerichte Theile enthält.

Völlig trockner weiſser Bleyzucker (3.), mit der Hälfte concentrirter Schwefelſäure übergoſſen, liefert ebenfalls eine ſehr ſtarke Eſſigſäure, welche indeſs doch auf keinen Fall zum innerlichen Gebrauch zu empfehlen iſt, da dieſelbe meinen Erfahrungen zufolge, auch bey der gröſsten Sorgfalt, bey ihrer Bereitung, bleyhaltig iſt ***).

*) Man ſehe deſſen Experimentalpharm. 2te Aufl. 3ter Band. 1808.

**) Jo. Chriſtoph Weſtendorf Diſſ. de optima acetum concentratum ejusdemque naphtham conficiendi ratione, Götting. 1772. 4.

***) Ich habe aber dadurch eine vortreffliche und chemiſch reine Eſſigſäure erhalten, daſs ich in eine Auflöſung des Bleyzuckers ſo lange Natrum carb. (69.) goſs, bis dieſer ſchwach prädominirte; die filtrirte Flüſſigkeit wurde zur Trockne evaporirt, von neuem mit Waſſer aufgelöſt und filtrirt, wobey ſich auf dem Filtro jederzeit etwas rückſtändiger Bleykalk fand. Die filtrirte Flüſſigkeit gab auch mit den empfindlichſten Reagentien keinen Bleygehalt zu erkennen, ich ſättigte das wenig prädominirende Natrum noch mit deſtillirtem Eſſig, dampfte die Flüſſigkeit bis zur Trockne ab; das trockne eſſigſaure Natrum wurde noch einige Wochen in Trockenofen geſtellt, um es zur möglichſten Trockne zu bringen, und jetzt mit der Hälfte ſeines Gewichts ſehr concentrirter Schwefelſäure deſtillirt. Ich erhielt, wie ſchon erwähnt, eine äuſserſt concentrirte völlig reine Eſſigſäure, welche bey weitem

Die älteſte Methode, ſich eine ſehr concentrirte Eſſigſäure zu verſchaffen, beſtand darin, daſs man kryſtalliſirten Grünſpan *) in einer Retorte mit Vorlage der Glühhitze ausſetzte. Die Eſſigſäure wird durch die Hitze von dem Kupferoxyd losgeriſſen, und geht in die Vorlage über, ſie iſt jederzeit kupferhaltig, und deshalb gar nicht zum innerlichen Gebrauch anwendbar, ſie führt den Namen Acetum radicale, Spiritus aeruginis, Spiritus Veneris.

Die allerconcentrirteſte Eſſigſäure wird nach der Vorſchrift der neuen preuſs. Pharmacopoe erhalten. Zwölf Theile ſchwefelſaures Kali (Tartarus vitriolatus) werden mit ſechs Theilen concentrirter Schwefelſäure, welche vorher mit gleichen Theilen Waſſer verdünnt worden iſt, übergoſſen, die Miſchung wird bis zur Trockne evaporirt, und hierauf eine Zeit lang einer etwas ſtärkeren Hitze ausgeſetzt, um alle noch anhängende Feuchtigkeit zu verjagen. Die völlig trockene Salzmaſſe wird in einem ſteinernen Mörſer ſehr fein zerrieben, mit neun Theilen an der Luft zerfallenen völlig trocknen eſſigſauren Natrum innig gemengt, und in einer Retorte, welche mit einer feſtlutirten Vorlage

nicht ſo hoch zu ſtehen kam, als wenn ich zu Bereitung des eſſigſauren Natrons den deſtillirten Eſſig angewendet hätte.

*) Dieſes unter dem Namen flores aeruginis officinelle Kupferſalz beſteht aus Eſſigſäure und Kupferoxyd. Es kann in den Apotheken nicht wohl ſelbſt bereitet werden, indem die Kryſtalliſation deſſelben nur im Groſsen gut gelingt. Die berühmteſten Fabriken, wo dieſes Salz nebſt dem Grünſpan bereitet wird, ſind in Montpellier.

verſehen iſt, bey mäſsig ſtarkem Feuer einer Deſtillation unterworfen. Durch dieſes Verfahren erhält man eine von aller Wäſsrigkeit freye Eſſigſäure. Es iſt hier ebenfalls nothwendig, gegen das Ende der Deſtillation, die Vorlage zu wechſeln (1.), um, wenn ja etwas unzerſetztes eſſigſaures Natrum vorhanden ſeyn ſollte, welches durch die gegen Ende der Deſtillation beſonders zu verſtärkende Hitze zerſetzt werden, und empyreumatiſches Oel erzeugen könnte, das vorher übergegangene Deſtillat nicht mit der hierdurch brenzlicht werdenden Säure zu verunreinigen.

Bey der erſten Methode, nach welcher dieſe Säure aus dem eſſigſauren Kali durch Schwefelſäure ausgetrieben werden ſoll, verbindet ſich die Schwefelſäure wegen ihrer nähern Verwandtſchaft zu den Alkalien mit dem Kali, wodurch die Eſſigſäure ausgeſchieden, und durch die Hitze übergetrieben wird. Bey den mehreſten Deſtillationen der Eſſigſäure, wo concentrirte Schwefelſäure und eſſigſaure Alkalien angewendet werden, erzeugt ſich zuweilen unvollkommene Schwefelſäure (ſchwefelichte Säure), wobey jederzeit der Rückſtand in der Retorte von bräunlicher oder gelblicher Farbe ſich finden wird. Die Eſſigſäure beſteht aus Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff, ſie iſt aber nach den neuern Entdekkungen fähig, noch einen Antheil Sauerſtoff in ſich aufzunehmen, wodurch zugleich etwas Kohlenſtoff ausgeſchieden wird. Iſt nun zufällig etwas überſchüſſige Schwefelſäure vorhanden, ſo entzieht die Eſſigſäure derſelben einen Theil ihres Sauerſtoffs,

und die Schwefelfäure wird unvollkommen, in diefem Zuftande ift fie weit flüchtiger, und geht daher mit der Eſſigfäure zugleich über; der durch den Zutritt des Sauerſtoffs aus der Eſſigfäure abgefchiedene Kohlenſtoff färbt den Rückſtand in der Retorte, welcher, wie fchon erwähnt, fchwefelfaures Kali ift, etwas dunkler. Doch ift die bräunliche Farbe des Rückſtandes kein Beweis für die Verunreinigung der Eſſigfäure mit unvollkommener Schwefelfäure, fie kann auch gerade aus der entgegengefetzten Urfache entſtehen. Iſt nemlich zu wenig Schwefelfäure vorhanden, folglich etwas eſſigfaures Alkali unzerfetzt geblieben, fo wird diefes gegen Ende der Deſtillation durch die Hitze zerfetzt. Die in ihm enthaltene Eſſigfäure wird zerlegt, es bildet fich kohlenfaures Gas, Waſſer, brenzlichtes Oel (55.), brenzlichte Säure (55.), und ein Theil Kohlenſtoff wird ausgefchieden, welcher dem Rückſtande eine braune Farbe ertheilt; das brenzlichte Oel und die brenzlichte Eſſigfäure aber gehen mit der reinen Eſſigfäure zugleich über, und ertheilen ihr den brandigen Geruch. Diefen beiden Fehlern kann nur durch eine Rectification der Säure über den achten Theil ihres Gewichts Braunſtein abgeholfen werden. Der Braunſtein iſt nemlich ein vollkommenes natürliches Metalloxyd, welches den Sauerſtoff faſt im Uebermaafs enthält. Dieſes vollkommene Metalloxyd kann ſich in vollkommener (das heifst, völlig mit Sauerſtoff geſättigter) Säure nicht auflöſen, daher geht auch die Eſſigfäure keine Verbindung mit demſelben ein, enthält ſie aber unvollkommene Schwe-

felsäure (schwefelichte Säure), so entzieht diese dem Braunstein einen Antheil Sauerstoff, sie wird dadurch zur vollkommenen Säure, der Braunstein aber, welcher hierdurch einen Theil seines Sauerstoffs verloren hat, ist nun fähig, mit derselben in Verbindung zu treten, es entsteht schwefelsaurer Braunstein, welcher in der Retorte zurückbleibt, und die Essigsäure geht rein herüber. Hat hingegen die Essigsäure einen brandigen Geruch, so ist eben dieses Verbesserungsmittel anzuwenden. Der Geruch rührt von dem in ihr enthaltenen brandigen Oel her, welches aus Kohlenstoff, Wasserstoff und etwas Sauerstoff besteht. Dieses Oel wird durch den Braunstein zerlegt, indem der Kohlenstoff desselben dem Braunstein einen Antheil seines Sauerstoffs entzieht, und Kohlensäure bildet; der Wasserstoff verbindet sich ebenfalls mit Sauerstoff, und es entsteht Wasser: die Essigsäure geht daher rein herüber, und die Kohlensäure entweicht in Gasgestalt.

Alles hier gesagte findet so wohl bey der Destillation der Essigsäure, aus dem essigsauren Kali, als aus dem essigsauren Natrum Statt, nur mit dem Unterschiede, dass im letztern Fall der Rückstand in der Retorte schwefelsaures Natrum oder Glaubersalz ist.

Bey der Destillation der Essigsäure, aus dem essigsauren Kupfer, kann keine Verunreinigung mit Schwefelsäure Statt finden, weil keine vorhanden ist, wohl aber ist die Säure jederzeit kupferhaltig. Einen überzeugenden Beweis, dass die Essigsäure wirklich fähig ist, noch einen Antheil Sauerstoff in sich

aufzunehmen, wodurch Kohlenſtoff aus ihr abgeſchieden wird, liefert dieſe Operation, denn der Rückſtand in der Retorte iſt faſt ganz metalliſches Kupfer. Da aber in dem eſſigſauren Kupfer das Kupfer nicht metalliſch, ſondern mit Sauerſtoff verbunden, als Oxyd vorhanden iſt, ſo ſcheint hieraus zu folgen, daſs die Eſſigſäure dem Kupferoxyd den Sauerſtoff entzogen habe, wodurch ein Theil Kohlenſtoff aus ihm abgeſchieden wurde; welcher ſich auch jederzeit im Rückſtande in der Retorte findet.

Die Herren Adel und Péres *) ſchienen durch Verſuche dargethan zu haben, daſs die Eſſigſäure keine Modification ihrer Beſtandtheile ohne eine völlige Zerſetzung zu erleiden fähig ſey. Sie erklärten ſich die Erſcheinungen bey der Deſtillation der Eſſigſäure aus dem eſſigſauren Kupfer dadurch, daſs ein Theil der Eſſigſäure wirklich zerlegt werde, wo ſich nun der ausgeſchiedene Kohlen- und Waſſerſtoff mit dem Sauerſtoff des Kupfers zu Kohlenſäure und Waſſer verbinde, wodurch natürlich das Kupfer, da es ſeines Sauerſtoffs faſt ganz beraubt werde, ſich dem metalliſchen Zuſtande nähern, oder ganz metalliſch erſcheinen müſſe, allein Chaptal **) hat durch ſehr entſcheidende Verſuche bewieſen, daſs die gewöhnliche Eſſigſäure, welche er eſſigte Säure nennt, wirklich fähig ſey, eine gröſsere Menge Sauerſtoff in ſich aufzunehmen, und hierdurch in einen Zuſtand verſetzt zu werden, in welchem ſie

*) Man ſehe allgem. Journal der Chemie von A. N. Scheerer 2ten Bandes 8tes Heft.

**) Man ſehe eben daſelbſt 12tes Heft.

ſich in mancher Hinſicht von der gewöhnlichen im Eſſig enthaltenen Säure unterſcheidet. Indem ſie aber hier mehr Sauerſtoff aufnimmt, ſcheidet ſich zugleich ein groſser Theil Kohlenſtoff aus ihr ab, welcher ſich jederzeit in dem Rückſtande findet. Da aber bey allen bisher erklärten Methoden, die Eſſigſäure zu erhalten, die Gegenwart des Waſſers nie ganz verhindert werden kann, indem auch die allerconcentrirteſte Schwefelſäure noch Waſſer enthält, ſo iſt zur Darſtellung einer ſo viel als möglich waſſerfreyen Eſſigſäure, die in der neuen Preuſs. Pharmacopoe gegebene Vorſchrift am mehreſten zu empfehlen.

Der Vortheil beſteht darin, daſs man dadurch die Schwefelſäure von allen ihr anhängenden Waſſertheilen befreyen kann. Das ſchwefelſaure Kali iſt fähig, ſich mit der Schwefelſäure im Ueberſchuſs zu verbinden, woraus ein ſehr leicht im Waſſer auflösliches Salz entſteht. Dieſes Salz läſst ſeine überſchüſſige Säure auch bey einer Hitze, welche nahe ans Rothglühen gränzt, nicht fahren, ob es gleich dadurch von aller anhängenden Feuchtigkeit befreyet werden kann. Mengt man nun dieſes durch ſtarke Hitze getrocknete Salz mit völlig trocknem eſſigſauren Natrum, ſo verbindet ſich die überſchüſſige Säure deſſelben mit dem Natron, es entſteht Glauberſalz, und die Eſſigſäure wird, da ſie hier keine Wäſsrigkeit findet, im möglichſt concentrirteſten Zuſtande ausgeſchieden. Der Rückſtand in der Retorte iſt begreiflich bloſs neutraliſirtes ſchwefelſaures Kali (tartarus vitriolatus) und

ſchwefelſaures Natrum (Glauberſalz). Alles bereits über die Deſtillation und Reinigung der Eſſigſäure geſagte iſt auch auf die hier zu erhaltende Säure anwendbar.

Die Proben auf die Güte der Eſſigſäure ſind ſo mannigfaltig, als ihre Verunreinigung vielfach möglich iſt.

Sie darf keinen brandigen Geruch und Geſchmack haben, beides äuſsert ſich von ſelbſt.

Auf Schwefelſäure kann ſie durch eſſigſaure Baryterde (1. Anmerk.), (auf Salzſäure aber durch ſchwefelſaures Silber *H.*) wie ſchon bey dem concentrirten Eſſig erwähnt worden, geprüft werden.

Ob ſie kupferhaltig iſt, im Fall ſie ein gewiſſenloſer Arbeiter aus kryſtalliſirtem Grünſpan deſtillirt hätte, zeigt der wäſſerichte kauſtiſche Salmiakgeiſt (61.). Einen Bleygehalt, im Fall ſie aus Bleyzucker deſtillirt wäre, verräth am zuverläſſigſten die Hahnemannſche Weinprobe (28.). Der in derſelben vorhandene Schwefelwaſſerſtoff (die Hydrothionſäure) hat nemlich eine groſse Verwandtſchaft zum Bley. Er entzieht daſſelbe der Eſſigſäure und bildet damit Schwefelwaſſerſtoff haltiges (hydrothionſaures) Bley, welches als ein brauner Niederſchlag erſcheint.

Apothekerlexicon von S. Hahnemann, Iſten Theils Iſte Abtheilung.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ter Theil 1800. S. 21.

Handbuch der Chemie von eben demſelben, 2ter Theil.

5) *Acidum benzoicum, Acidum benzoes, Sal benzoinus, Flores benzoes.* (Benzoesäure, Benzoessalz, Benzoesblumen.)

Diese Säure kann aus dem Harze der Benzoes erhalten werden

1) durch trockne Destillation,
2) durch Auskochen mit Wasser, oder verschiedenen alkalischen Substanzen.

Durch die Destillation erhält man dieses Salz, wenn man eine beliebige Menge gutes Benzoeharz in einer mit Vorlage versehenen Retorte einer trocknen Destillation, bey anfangs mäfsigem, nach und nach verstärktem Feuer, unterwirft. Es zeigen sich im Anfange weifse Dämpfe, welche sich in dem Halse der Retorte und dem obern Theil der Vorlage zu einer concreten gelben krystallinischen Masse verdicken, auf diese folgt eine wässerichte Flüssigkeit von saurem Geschmack nebst empyreumatischem Oel, zugleich setzt sich im Halse der Retorte eine braungelbe wachsähnliche Substanz an. Die Destillation wird beendigt, wenn keine übersteigende Dämpfe mehr bemerklich sind. Die zuerst angeflogene krystallinische Masse, und die wachsähnliche Substanz ist die verlangte Benzoessäure, welche mit vielem empyreumatischem Oel verunreinigt ist, und daher durch Auflösung, Filtration und Krystallisation gereinigt werden mufs. Herr Dollfufs *) erhielt auf diese Art aus einem Pfunde Benzoeharz neun Quentchen Säure. Dafs man bey

*) Dessen pharm. chem. Erfahrungen, Leipzig 1787.

einem zweckmäfsigen Verfahren beynahe das Duplum erhält, foll nachher gezeigt werden. Uebrigens ift diefe Methode die älteſte und dabey am wenigſten zu empfehlen.

Auf ähnliche Art gewinnt man diefe Säure, wenn man eine beliebige Menge gutes Benzoeharz, in einem irdenen Topf, oder auch in einem kleinen eifernen Gefchirr, einer im Anfang mäfsigen, nach und nach aber verſtärkten, Hitze ausſetzt. Man verfertigt ſich dazu eine Tute, am beſten von weifsem Flieſspapier, welche einige Fufs hoch oben ſpitzig zuläuft, deren unterer Rand aber an dem Rande des Gefäfses befeſtigt wird, doch ſo, dafs die Tute, während der Arbeit, ohne viele Mühe mit einer neuen verwechſelt werden kann. Wird nun das Gefäfs, worin das Benzoeharz enthalten ift, im Sandbade erhitzt, ſo verflüchtigt ſich die Säure aus dem Harze, und ſetzt ſich in der papiernen Tute an, nach einiger Zeit entwickelt ſich aber auch etwas empyreumatiſches, welches zwar gröſstentheils von dem Papier eingeſogen wird; indeſs doch auch zum Theil an dem ſublimirten Salze hängen bleibt. Man thut wohl, ſich einige dergleichen papierne Tuten zu verfertigen, um ſie während der Arbeit wechſeln zu können, da das zuletzt aufſteigende Salz mehr mit empyreumatiſchen Oeltheilen verunreinigt ift, als das erſtere. Man erhält bey dieſer Arbeit ebenfalls nur 8 bis 10 Drachmen Benzoeſäure, welche zwar beſonders im Anfange in ſchönen weifsen langſpiefsigten Kryſtallen erſcheint, die aber doch mit der

Zeit durch das ihnen anhängende empyreumatiſche Oel gelb werden.

Die beſten Methoden, ſich eine reine Benzoeſäure und in gehöriger Menge zu verſchaffen, ſind folgende.

Man koche einen Theil gutes gepulvertes Benzoe-Harz mit wenigſtens zwanzig bis fünf und zwanzig Theilen reinem Fluſswaſſer, unter beſtändigem Umrühren, in einem zinnernen Keſſel einige Stunden lang. Hierauf filtrire man die noch kochend heiſse Flüſſigkeit durch Leinenzeug, welches mit grauem Flieſspapier belegt iſt, noch beſſer aber durch weiſsen Filz, weil hiermit die Filtrirung weit ſchneller von Statten geht. Die filtrirte Flüſſigkeit dampfe man zum Kryſtalliſationspunkt ab, und ſetze ſie zum Kryſtalliſiren an einen kühlen Ort. Die Säure kryſtalliſirt, wenn die Evaporation nicht übereilt wurde, in ſchönen ausgezeichneten nadelförmigen Kryſtallen. Die Evaporation mit der abgegoſſenen Lauge wird bis zur gänzlichen Ausſcheidung der Säure durch die Kryſtalliſation fortgeſetzt.

Noch vorzüglicher iſt die in der neuen Preuſs. Pharmacopoe angegegebene, vom Herrn Prof. Göttling und Gren zuerſt vorgeſchlagene, Auskochung des Harzes mit Alkalien. Ein Theil kryſtalliſirtes Natron und drey Theile gepulvertes Benzoeharz werden mit acht Theilen gemeinem Waſſer eine halbe Stunde lang im zinnernen Keſſel unter beſtändigem Umrühren gekocht, und durchgeſeiht. Das rückſtändige Benzoeharz wird von neuem mit vier Theilen ſeines Gewichts Waſſer über-

goſſen, eine Zeit lang damit gekocht, die hierauf durchgeſeihete Flüſſigkeit zur erſten Lauge gebracht, und nun alle vorhandene Flüſſigkeit bis auf den achten Theil evaporirt. Die evaporirte und erkaltete Flüſſigkeit wird ſo lange mit Schwefelſäure verſetzt, bis alles Natron geſättigt iſt, und durch mehreren Zuſatz der Säure kein Niederſchlag mehr entſteht. Um gewiſs zu ſeyn, daſs alle Benzoeſäure ausgeſchieden iſt, thut man wohl, ſo lange Schwefelſäure zuzuſetzen, bis die Lauge einen merklich ſauren Geſchmack erhält. Bey dieſer Arbeit erhält man einen ſchmutzig gelblich grauen Niederſchlag, welcher aus Benzoeſäure und einigen Harztheilen beſteht. Es wird von dem letztern befreyet, wenn man ihn von neuem in kochendem Waſſer auflöſet, die kochend heiſse Flüſſigkeit durch feine Leinwand und noch beſſer durch wollenes Zeug ſeihet, (bey der Filtration durch Papier geht zu viel verloren,) und zur Kryſtalliſation befördert, die erhaltenen nadelförmigen Kryſtalle aber mit kaltem Waſſer abſpült und trocknet. Das auf dieſe Art bereitete Salz erſcheint ziemlich weiſs, jedoch hängen ihm immer noch einige Harztheilchen an, wovon es nur durch wiederholte Sublimation gereinigt werden kann. Uebrigens iſt dieſes bey Anwendung der Säure im mediziniſchen Gebrauch nicht nothwendig, da die wenigen Harztheile die Wirkung dieſes Salzes im geringſten nicht ändern.

Eine der vorigen ähnliche Gewinnungsart dieſer Säure hat Scheele angegeben. Man kocht ſechzehn Theile gepulvertes Benzoeharz, mit eben ſo

viel Kalkmilch, welche aus vier Theilen gebrannten Kalk und zwölf Theilen Waſſer bereitet worden, unter beſtändigem Umrühren in einem zinnernen Keſſel eine halbe Stunde lang, die Flüſſigkeit wird noch heifs durch Löſchpapier filtrirt und der Rückſtand mit noch 32 Theilen Waſſer eine Zeit lang gekocht, und filtrirt, beide filtrirte Flüſſigkeiten werden zuſammen gegoſſen, und durch Evaporation in die Enge gebracht. Nach dem Erkalten wird ſo lange Salzſäure *) hinzugeſetzt, bis kein Niederſchlag mehr erfolgt. Auch hier kann die Säure bis zur merklichen Prädomination zugeſetzt werden. Der erhaltene Niederſchlag mufs ebenfalls durch neues Auflöſen und Kryſtalliſiren gereinigt werden. Man erhält durch dieſe und die vorherbeſchriebene Auskochung durch ein Alkali mehrentheils vierzehn bis funfzehn Drachmen reine Benzoeſäure. Will man das auf dieſe Art erhaltene Benzoeſalz in ſeiner vollkommenſten Schönheit haben, ſo wird man dazu gelangen, wenn man den durch Fällung mit Säuren erhaltenen Niederſchlag, ſtatt ihn durch Auflöſung und Kryſtalliſation zu reinigen, ſublimirt, doch iſt dabey merklicher Verluſt. Scheele war der erſte Enfinder der Bereitung der Benzoeſäure durchs Auskochen. Hr. Prof. Göttling und Gren verbeſſerten ſie in ſo fern, als ſie zur Auskochung des Harzes die Alkalien vorſchlugen.

*) Schwefelſäure darf hier nicht angewendet werden, weil dieſe mit der Kalkerde den ſchwerauflöslichen Gyps bildet, welcher mit der Benzoeſäure zugleich niederfallen würde.

Nach der von Hermbſtädt vorgenommenen Zergliederung der Benzoeſäure *) kann dieſelbe in Eſſigſäure, Phosphorſäure und Knochenerde getrennet werden, wenn ſie zu wiederholtenmalen mit Salpeterſäure gekochet wird. Ihre entfernten Beſtandtheile würden alſo Kohlenſtoff, Waſſerſtoff, Sauerſtoff, Phosphor und Kalkerde ſeyn. Sie iſt im Feuer flüchtig, und hieraus erklären ſich die beiden zuerſt angegebenen Gewinnungsmethoden derſelben, aus dem Benzoesharze. Sie iſt im Waſſer zwar ſchwer auflöslich, und erfordert nach Gren 400 Theile kaltes Waſſer, hingegen vom kochenden nur 24 Theile, zu ihrer Auflöſung. Wird daher das Benzoeharz mit einer hinlänglichen Menge Waſſer gekocht, ſo löſt ſich deſſen Säure in dem Waſſer auf, und das Harz bleibt unzerſtört mit Beybehaltung ſeines angenehmen Geruchs zurück. Bey dieſer Methode iſt es hauptſächlich nöthig, die Auflöſung der Säure im Waſſer noch kochend heiſs zu filtriren, da das Benzoeſalz ſchon bey nur mäſsiger Abkühlung herauskryſtalliſirt, und ſich ſonſt in die Poren des Filtrums oder des Leinenzeugs feſtſetzt, wodurch nun nicht allein die Filtration erſchwert wird, ſondern auch ein groſser Theil der Säure verloren geht: dieſe alle vom Filtro wegzubringen, wird eine groſse Menge kochend heiſses Waſſer erfordert, welches wegen der zu ſtarken Verdünnung eine längere Evaporation nöthig macht. Herr Prof. Göttling ſchlägt zur Vermeidung dieſer Unannehmlich-

*) Phyſikaliſch chemiſche Verſuche und Beobachtungen. 2ter Band. Berlin 1789. S. 197.

keiten die Filtration durch Filz vor, weil ſie dann ſchneller von Statten geht.

Die Benzoeſäure bildet mit Alkalien und Erden ſehr leicht auflösliche Salze, ob ſie gleich für ſich ſelbſt ſehr ſchwer auflöslich iſt. Hierauf beruht die Ausziehung derſelben aus dem Benzoeharze mittelſt der Alkalien und der Kalkerde. Kocht man erſteres mit einer alkaliſchen Auflöſung, ſo verbindet ſich die Säure mit dem Alkali, es entſteht benzoeſaures Alkali, welches leicht auflöslich iſt, und das Harz bleibt zurück. Die Benzoeſäure hat aber keine ſehr groſse Verwandtſchaft zu den Alkalien, und kann daher durch die mehreſten Säuren aus dieſer Verbindung geſetzt werden. Man wendet hierzu gewöhnlich die Schwefelſäure als die wohlfeilſte an. Hr. Prof. Göttling empfiehlt das Kali zur Auskochung des Harzes, da hingegen Prof. Grell das Natrum deshalb vorzieht, weil daſſelbe mit der Schwefelſäure ein leicht auflöslicheres Salz (Glauberſalz) bildet, wodurch eine Verunreinigung der Säure mit dem entſtandenen Neutralſalze völlig verhütet wird, und da das ſchwefelſaure Kali (*tartarus vitriolatus*) ſehr ſchwer auflöslich iſt, ſo kann in der That, beſonders wenn die Lauge ſehr concentrirt worden iſt, mit der Benzoeſäure zugleich etwas ſchwefelſaures Kali niederfallen. Herrn Scheele's Methode iſt mit dieſer völlig übereinſtimmend. Die Kalkerde verbindet ſich mit der Benzoeſäure, es entſteht ein im Waſſer leicht auflösliches Salz, welches durch jede Säure, die mit der Kalkerde ein leicht auflösliches Salz bildet, zerſetzt werden kann.

Scheele

Scheele wählte als die wohlfeilſte die Salzſäure. Warum hier keine Schwefelſäure angewendet werden darf, iſt bereits bey der Vorſchrift zur Bereitung erörtert worden.

Die Säure, welche durch Sublimation oder Deſtillation aus dem Benzoeharze enthalten wird, hat den Geruch des Harzes; die durchs Auskochen erhaltene weniger. Bey der Sublimation wird das Harz völlig zerſtört, und geht daher verloren; hingegen hat man bey der Auskochung deſſelben nicht nur den Vortheil, mehr Säure zu erhalten, ſondern da das Harz ſeinen Geruch nicht verliert, kann es mit Nutzen noch zum Räucherpulver und zur Siegellackbereitung verwendet werden.

Es geht zwar der Säure an ihrer Güte und Wirkſamkeit nichts ab, wenn dieſelbe auch, indem ſie durchs Auskochen erhalten iſt, keine völlig reine weiſse Farbe hat. Will man ſie durch öfteres Auflöſen, Filtriren und Kryſtalliſiren, zur gehörigen ihr doch zukommenden Weiſse bringen, ſo iſt Verluſt unvermeidlich. Da nun die gelbliche Farbe von jenen Harztheilen herrührt, welche ſich in der Flüſſigkeit ſchwimmend erhielten, und bey der Präcipitation mit der Säure zugleich niederfielen, ſo würde ich rathen, die alkaliſche Lauge, nachdem ſie von dem Harz abgegoſſen und filtrirt iſt, nur erſt mit ſo viel Säure zu verſetzen, daſs das überflüſſige Alkali, welches in der Flüſſigkeit noch vorhanden iſt, neutraliſirt wird, jedoch darf nicht zu viel Säure zugeſetzt werden, weil ſonſt jetzt ganz zur unrechten Zeit ein Theil Benzoeſäure ausgeſchieden werden könnte.

Iſt das Alkali neutraliſirt, ſo koche man die Lauge, mit einem Theil gepülverten ausgeglüheten Kohlen auf 16 Theile des angewendeten Harzes, in einem zinnernen Keſſel eine Stunde lang. Man nehme die Flüſſigkeit vom Feuer, laſſe ſie erkalten, ſondere den gröſsten Theil des Kohlenpulvers durch Abgieſsen der Flüſſigkeit ab, und jetzt koche man dieſelbe von neuem mit einem geſchlagenen Eyweiſs auf. Das Kohlenpulver befördert die Entfärbung der Säure, und durch das im Kochen gerinnende Eyweiſs werden nicht nur die noch in der Flüſſigkeit herumſchwimmende Kohle, ſondern auch die fein zertheilten Harztheilchen aus der Flüſſigkeit weggeſchafft, und man wird jetzt aus der klaren durchgeſeiheten Flüſſigkeit, durch Zuſatz einer Säure, einen völlig reinen weiſsen Niederſchlag erhalten, welcher durch Auflöſung nicht mehr gereinigt zu werden braucht; und wollte man die Säure ja in Kryſtallform haben, ſo kann dieſes durch bloſse Auflöſung ohne Filtration geſchehen, da durch das Aufkochen mit Eyweiſs bereits alle heterogene Theile weggeſchafft worden ſind.

Die Benzoeſäure findet ſich nicht allein im Benzoeharze, ſondern auch im Storax, in der Vanille, im peruvianiſchen Balſam und in dem Balſam von Tolu. Scheele fand ſie in dem Urin kleiner Kinder *), und Fourcroy und Vauque-

*) Deſſen ſämmtliche Werke herausgegeben von D. S. F. Hermbſtädt, Bd. 2. S. 150.

lin fanden sie in dem Urin mehrerer Gras fressenden Thiere *).

Die Güte der Benzoesäure zeigt sich durch die Reinheit ihrer Krystallen; hat man sie selbst bereitet, so ist bey Befolgung der schon erwähnten Handgriffe keine andere Verunreinigung zu befürchten, als die, welche etwa von anhängendem empyreumatischen Oel, bey der durch Sublimation bereiteten, und von Harz bey der durchs Auskochen bereiteten Säure Statt finden könnte. Sollte man indefs eine wahre Verfälschung derselben vermuthen, so ist die gänzliche Verflüchtigung in der Hitze, und das Verbrennen ohne Rückstand **), wenn sie an die Flamme gebracht wird, so wie die Auflösbarkeit derselben in Weingeist für ihre Reinheit entscheidend.

Göttlings Verbesserungen chem. pharm. Operationen 1787. S. 1.

Systemat. Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren Bd. 2.

Journal der Pharmacie von D. J. B. Trommsdorff, Bd. 1. S. 162.

*) Allgemeines Journal der Chemie, herausgegeben von D. A. N. Scherer Bd. 2. Heft 10.

(Auch im Urin von erwachsenen Menschen liegt die Benzoesäure so reichlich vorhanden, dass solche bey der chemischen Fabrik zu Schönebeck bey Magdeburg in grosen Quantitäten daraus abgesondert wird, und jene Säure ist in der That viel schöner und reiner, als die aus dem Benzoeharz geschiedene. *H.*)

**) Apothekerlexicon von S. Hahnemann. Ister Theil. Iste Abtheilung.

6) *Acidum boracicum, Acidum Boracis, Sal ſedativum Hombergi.* (Boraxſäure, Hombergs Sedativ-Salz.)

Man löſe zwey Theile Borax in ſieben Theilen Waſſer auf, und ſetze jetzt ſo lange mit gleichen Theilen Waſſer verdünnte Schwefelſäure zu, bis die Flüſſigkeit merklich ſauer ſchmeckt. Nachdem dieſelbe abgekühlt iſt, ſcheidet ſich ein weiſses glänzendes Salz in etwas biegſamen ſchuppichten Kryſtallen aus, welches die Boraxſäure iſt. Man dampfe die Flüſſigkeit ſo lange ab, als ſich noch etwas von dem Salze ausſcheidet. Man waſche das ausgeſchiedene Salz ſo lange mit kaltem Waſſer ab, bis dieſes geſchmacklos abläuft, und trockne es.

Der Borax iſt eine Verbindung der ihm eigenthümlichen Säure mit Natron, in welcher Verbindung das Natron jedoch die Oberhand hat, und nicht völlig mit Säure geſättigt iſt. Das Salz reagirt daher alkaliſch. Wir erhalten den rohen Borax aus Tibet in Perſien, wo es in einigen Seen gefunden wird, unter dem Namen Tinkal oder Tinkar. In dieſem natürlichen Salze iſt das Natrum völlig mit Boraxſäure geſättigt. Erſt bey der Reinigung deſſelben wird Natrum im Ueberſchuſs zugeſetzt, wodurch das Salz in dem Zuſtande erhalten wird, in welchem es uns unter dem Namen Borax bekannt iſt. Es kryſtalliſirt in ſechsſeitigen Säulen mit zwey ſchmalen und vier breitern Seitenflächen, und dreyſeitigen pyramidaliſchen Endſpitzen. Die Boraxſäure hat eine ſehr ſchwache Verwandtſchaft zum Na-

trum, und kann daher faſt durch jede Säure davon getrennt werden. Gewöhnlich wendet man hierzu die Schwefelſäure an. Ihre Säure äuſsert ſich durch den Geſchmack faſt gar nicht, allein ſie neutraliſirt die Alkalien und Erden, wie jede andere Säure, und röthet die Lackmustinktur. Sie iſt ſchwer auflöslich im Waſſer, und erfordert 20 Theile kaltes, von kochendem aber nur $2\frac{1}{2}$ Theil. In Weingeiſt iſt ſie nur in geringer Menge auflöslich, und dieſe Auflöſung brennt mit einer ſchönen grünen Flamme. Im Feuer ſchmilzt ſie mit Verluſt der Hälfte ihres Gewichts, zu einem durchſichtigen farbenloſen Glaſe, welches ſich mit Waſſer wieder auflöſen, und in Kryſtallen darſtellen läſst. Die Beſtandtheile dieſer Säure kennen wir noch nicht, und ſchlieſsen nur analogiſch, daſs ſie aus einer ſäuerungsfähigen uns jetzt noch unbekannten Baſis und dem Sauerſtoff beſteht. Als Arzneymittel iſt ſie jetzt faſt ganz aus der Mode gekommen. Bey verſchiedenen chemiſchen und techniſchen Arbeiten iſt ſie als Fluſs beförderndes Mittel anwendbar.

7) *Acidum citricum cryſtalliſatum.* (Kryſtalliſirte Zitronenſäure.)

Dieſe Säure wird zwar bis jetzt für ſich noch nicht angewendet, ſondern jederzeit der ſie enthaltende Zitronenſaft. Sie fängt aber jetzt an, beſonders in Frankreich gebräuchlich zu werden, und da man bereits in Deutſchland das zitronenſaure Kali anwendet; ſo halte ich es nicht für überflüſſig, hier

etwas über die Zitronenſäure in reinem Zuſtande beyzubringen.

Man erhält die kryſtalliſirte Zitronenſäure, wenn man den ausgepreſsten Saft der Zitronen, welcher aus Zitronenſäure, Aepfelſäure, wäſſerichten und ſchleimichten Theilen beſteht, einige Tage ruhig ſtehen läſst, wodurch ſich der Schleim zum Theil abſondert. Man bringt den durchgeſeiheten Saft in einem gläſernen Kolben im Sandbade zum Kochen, und ſättigt ihn mit Kalkerde, wozu am beſten geſtoſsene Auſterſchalen angewendet werden können. Es entſteht zitronenſaure Kalkerde, welche im Waſſer ſchwer auflöslich iſt, und ſich daher zu Boden ſetzt. Man gieſse die oben ſtehende Flüſſigkeit ab, waſche den Niederſchlag rein aus, bis er keinen Geſchmack mehr zeigt, und völlig weiſs iſt. Man trockne ihn gelinde und übergieſse denſelben nur mit der Hälfte ſeines Gewichts, concentrirter Schwefelſäure, welche vorher mit ſechs Theilen Waſſer verdünnt worden, und ſtelle ihn in gelinde Wärme. Man gieſse hierauf die überſtehende Flüſſigkeit, welche jetzt die Zitronenſäure enthält, von dem Niederſchlag, welcher ſchwefelſaure Kalkerde (Gyps) iſt, ab, evaporire ſie langſam, wobey ſich noch ein Antheil ſchwefelſaure Kalkerde ausſcheidet, und wenn die Evaporation bis zur Syrupsdicke gediehen iſt, ſetze man ſie zum Kryſtalliſiren an einen kühlen Ort, wo dann die Zitronenſäure anſchieſst. Die Kryſtalle ſind nach Dizé's Beſtimmung *) rhomboidaliſche Prismen, deren

*) Allgem. Journ. der Chemie von A. N. Scheerer, B. 2. Hft 12.

Flächen ſich unter einander in Winkeln von ohngefähr 60 Grad neigen, und welche an beiden Enden in vierſeitige Spitzen ausgehen, deren Seiten die körperlichen Winkel durchſchneiden.

Dizé, welcher Verſuche im Groſsen anzuſtellen Gelegenheit hatte, fand, daſs 100 Pfund von Schleim befreyter Zitronenſaft, 6 Pfund 4 Unzen kohlenſaure Kalkerde zur Sättigung erforderten, und daſs 100 Pfund jenes Saftes 6 Pfund und 4 Unzen reine Zitronenſäure lieferten.

Der Zitronenſaft enthält, wie ſchon erwähnt iſt, zwey eigenthümliche Säuren, die Zitronen- und Aepfelſäure. Beide werden durch den Zuſatz von Kalkerde geſchieden. Die Aepfelſäure bildet mit der Kalkerde ein leicht auflösliches Salz, welches folglich in der überſtehenden Flüſſigkeit aufgelöſet bleibt. Die zitronenſaure Kalkerde iſt hingegen ſehr ſchwer auflöslich, und ſenkt ſich in der Flüſſigkeit zu Boden. Die Schwefelſäure hat eine nähere Verwandtſchaft zur Kalkerde als die Zitronenſäure, ſie wird daher mit der Kalkerde Gyps bilden, und die nun frey gewordene Zitronenſäure, welche zu ihrer Auflöſung kaum gleiche Theile Waſſer erfordert, wird ſich in der überſtehenden Flüſſigkeit auflöſen. Da aber der Gyps auch, wenn gleich nur in geringer Menge, im Waſſer auflöslich iſt, ſo wird die Flüſſigkeit auch etwas aufgelöſeten Gyps enthalten; dieſer kann nun durch langſame Evaporation ausgeſchieden werden. Dizé fand, daſs die Zitronenſäure wiederholter Auflöſungen und Kryſtalliſationen bedürfe, ehe ſie im völlig reinen Zuſtande erſcheinen könne.

Herr D. Richter hat eine andere Methode, dieſe Säure zu erhalten, angegeben. Der Zitronenſaft wird mit Kali geſättiget, die neutraliſirte Flüſſigkeit filtrirt, und ihr ſo lange eine Auflöſung des eſſigſauren Bleyes (3.) zugeſetzt, als noch ein Niederſchlag erfolgt. Der Niederſchlag, welcher zitronenſaures Bley iſt, wird nun mit verdünnter Schwefelſäure digerirt. Es entſteht hierbey ſchwefelſaures Bley, welches unauflöslich zu Boden fällt, und die überſtehende Flüſſigkeit enthält eine aus dem Bleyoxyd abgeſchiedene Zitronenſäure, ſie wird filtrirt, durch Evaporation zur Syrupsdicke gebracht, und mit Zuſatz von einigen Tropfen verdünnter Salpeterſäure zur Kryſtalliſation hingeſtellt. Ein geſchickter Arbeiter kann allerdings auf dieſem Wege, durch öfters wiederholte Auflöſung und Kryſtalliſation eine ſehr reine Zitronenſäure erhalten. Ob aber dieſe Methode in Apotheken anzuwenden iſt, wo, im Fall man ſich einſt noch der Zitronenſäure bedienen ſollte, dieſelbe zum innerlichen Gebrauch beſtimmt iſt? dies beantworte ich mit Nein. Sie kann auf dieſem Wege reiner dargeſtellt werden, durch zweckmäſsige Behandlung. Wird ſie aber, wie zu erwarten ſteht, nicht von jedem pharmaceutiſchen, oft unerfahrnen, Arbeiter rein dargeſtellt, dann iſt ſie offenbar vergiftet, nicht ſo bey der Ausſcheidung durch Kalkerde. Dieſe Säure findet ſich nicht allein in den Zitronen, ſondern auch in mehreren andern bey uns einheimiſchen Früchten. Z. B. in den Stachelbeeren (*Ribes groſſularia*), in den Johannisbeeren (*Ribes rubrum*), in den Himbeeren

(*Rubus idaeus*) und mehreren andern Fruchtſäften. Sie hat eine nahe Verwandtſchaft zum Bleyoxyd, wird daher eſſigſaures Bley und zitronenſaures Kali zuſammengebracht, ſo verbindet ſich die Zitronenſäure mit dem Bleyoxyd zu einem faſt ganz unauflöslichen Niederſchlag, und die frey gewordene Eſſigſäure verbindet ſich nun mit dem Kali zu dem ſehr leicht auflöslichen eſſigſauren Kali. Die Verwandtſchaftsgröſse der Schwefelſäure zum Bleyoxyd überwiegt die Zitronenſäure, ſie verbindet ſich alſo mit demſelben, wodurch die letztere ausgeſchieden wird, und durch Kryſtalliſation dargeſtellt werden kann. Mit den Alkalien und der Talk- (66.) und Baryterde (26.) bildet die Zitronenſäure ziemlich leicht auflösliche Salze, vorzüglich dann, wenn die Säure vorwaltet. Sie unterſcheidet ſich daher von der Weinſteinſäure (17.) beträchtlich, und Hermbſtädt empfiehlt den Gebrauch derſelben, ſtatt der Weinſteinſäure, mit Magneſia (Talkerde) verbunden, beſonders deshalb, weil ſie mit dieſer Erde nicht wie die Weinſteinſäure ein unauflösliches Salz bildet, ſondern ein ſehr leicht auflösliches laxirendes Salz. Von der Kleeſäure (12.) unterſcheidet ſie ſich hauptſächlich dadurch, daſs ihre Verbindung mit Kalkerde zerſetzbar durch Schwefelſäure iſt, hingegen die der kleeſauren Kalkerde nicht. Ihre Kryſtalle ſind luftbeſtändig von ſehr angenehmen ſauren Geſchmack, und gelber Farbe, welche noch von den anhängenden Schleimtheilen herrührt. Sie werden durch öfteres Auflöſen, durch

Kochung mit Kohlenpulver, Filtration und Kryſtalliſation völlig weiſs.

(Die Koſtbarkeit des Zitronenſaftes, welche durch ſeinen Transport aus Spanien und Italien ſehr erhöhet wird, hat einige franzöſiſche Chemiker zu folgendem ſinnreichen Mittel veranlaſst. Man läſst in Spanien und Italien den Zitronenſaft durch Kreide abſorbiren, die abſorbirte Maſſe trocknen, und indem ſie ſo als zitronenſaurer Kalk verſendet wird, erſpart man die Transportkoſten für die unnütze Wäſsrigkeit, welche doch nichts tauget. Auf ſolchem Wege könnte man ſich die Zitronenſäure viel wohlfeiler zubereiten, als es aus dem zitronenſauren Kalk möglich iſt. *H.*)

Grundriſs der Experimentalpharmacie von D. S. F. Hermbſtädt. 2te Aufl. 3ter Theil. 1808.

Syſtematiſches Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren. 2ter Theil.

8) *Acidum muriaticum, Acidum Salis communis, Spiritus Salis.* (Salzſäure. Gemeine Salzſäure.)

Man bringe 6 Theile Kochſalz in eine geräumige Retorte, uud übergieſse ſie mit 4 Theilen concentrirter Schwefelſäure, welche vorher mit eben ſo vielem Waſſer verdünnt worden iſt. Es wird eine geräumige Vorlage, in welcher noch zwey Theile deſtillirtes Waſſer vorgeſchlagen ſind, an die Retorte feſt angekittet, wozu man am beſten ein mit Waſſer zum Teig gemachtes Gemenge von gleichen Theilen Sand, oder geſtoſsenen Schmelztie-

gelfcherben, und Bolus (oder auch einen Kitt aus fettem Thon und frifchen Pferdeäpfeln. *H.*) anwendet, über den Kitt lege man noch einen Leinwandftreifen, welcher blofs mit in Waffer eingerührtem Bolus beftrichen ift, worauf man denfelben noch mit Bindfaden umfchnürt. Wenn das Lutum völlig trocken ift, wird die Deftillation mit fehr gelinder Feuerung angefangen, die Feuerung darf nie fo weit verftärkt werden, dafs die in der Retorte befindliche Flüffigkeit ftark kocht, fondern fie mufs nur fchwach aufwallen, verfehlt man diefen Punkt der Feuerung nie, fo wird die Deftillation auch glücklich beendigt werden können, dahin gegen bey zu ftarker Feuerung, wegen der fich häufig entwickelnden elaftifchen falzfauren Dämpfe, entweder eine Läfion des Lutums, oder, wenn diefes zu feft ift, das Zerfpringen der Vorlage oder der Retorte zu befürchten ift. Befonders darf die Hitze gegen das Ende der Deftillation, wo nur noch wenige Flüffigkeit in der Retorte vorhanden ift, nicht unvorfichtig verftärkt werden. Die Flüffigkeit, welche fich unter dem fchon halb trocknen Salze hervordrängt, findet Widerftand, es zeigt fich jederzeit ein Spritzen, welches, bey zu ftarkem Feuer, mit hörbaren Stöfsen begleitet ift, wodurch die Retorte, der ftarken Erfchütterung wegen, mehrentheils zerfpringt. Findet diefes Spritzen nicht mehr Statt, fo kann das Feuer bis zur völligen Trokkenheit des Rückftandes noch fehr verftärkt werden, ohne das Zerfpringen der Gefäfse befürchten zu müffen. Ueberhaupt hat man bey allen dergleichen Deftillationen, befonders im Grofsen, fehr auf

die Beſchaffenheit der Retorte Rückſicht zu nehmen. Sie darf im Bauche nicht zu ſtark im Glaſe ſeyn, und noch weniger ſo ungleich, daſs unten am Boden oder oben in der Wölbung das Glas dicker iſt, als an andern Stellen, dies iſt ein Hauptfehler, welcher am häufigſten Statt findet. Das Educt dieſer Arbeit iſt Salzſäure, und der Rückſtand in der Retorte iſt ſchwefelſaures Natrum (Glauberſalz). Sie hat in dieſem noch unreinen Zuſtande einen eigenen ſaffranähnlichen Geruch und eine gelbe Farbe. Wird bey ihrer Deſtillation die Schwefelſäure nur mit vier Fünftheilen ihres eigenen Gewichts Waſſer gemiſcht, und kein Waſſer vorgeſchlagen, ſo erhält man die rauchende Salzſäure oder den rauchenden Salzgeiſt (*Acidum muriaticum fumans*, *Spiritus ſalis fumans Glauberi*), welcher ſich von der erſtern Säure bloſs durch eine ſtärkere Concentration unterſcheidet, ſie beſitzt alle Eigenſchaften der ſchwächern Salzſäure, nur daſs ſie ſehr ſtarke graue, den Lungen ſehr nachtheilige, Dämpfe ausſtöſst. Bey der Deſtillation dieſer Säure hat man ſich beſonders im Anfange vor übereilter Feuerung zu hüten, weil die elaſtiſchen Dämpfe von dem wenigen vorhandenen Waſſer nicht ſo leicht eingeſchluckt werden. Doch muſs gegen Ende der Deſtillation das Feuer allmählich verſtärkt und bis zum Rothglühen des Kapellenbodens gebracht werden. Man thut wohl, wenn man die Vorlage, ſo wohl bey der Deſtillation der rauchenden als der gewöhnlichen Salzſäure, mit naſſen Tüchern umſchlägt, und dieſe von Zeit zu Zeit mit kaltem Waſſer befeuchtet. Man hat hierdurch den

Vortheil, dafs die übergehenden elaſtiſchen ſalzſauren Dämpfe ſich leichter verdichten. Um durch das von den Tüchern ablaufende Waſſer den Fufsboden nicht zu verunreinigen, kann man die Vorlage in eine halb mit Waſſer gefüllte Schüſſel legen, wodurch der Zweck der Abkühlung noch mehr befördert wird.

Das Kochſalz beſteht aus Salzſäure und Natrum. Die Schwefelſäure hat eine nähere Verwandtſchaft zum Natrum, als die Salzſäure, ſie verbindet ſich alſo damit, wodurch ſchwefelſaures Natrum (Glauberſalz) entſteht, und die Salzſäure ausgeſchieden wird. Sie erſcheint aber in ihrem waſſerfreyen Zuſtande nicht tropfbar flüſſig, ſondern gasförmig. Dieſes ſalzſaure Gas wird aber vom Waſſer ſehr begierig eingeſchluckt, und daher erhält man eine tropfbar flüſſige Säure, wenn man bey ihrer Bereitung entweder der zu Zerſetzung des Kochſalzes nöthigen Schwefelſäure Waſſer zuſetzt, oder in der Vorlage Waſſer vorſchlägt. Die Salzſäure, welche man aus dem gewöhnlichen vorher nicht gereinigten Kochſalze erhält, iſt niemals rein, ſondern immer eiſenhaltig, woher auch ihre gelbe Farbe rührt. Man reinigt ſie hiervon am beſten, wenn man ihr ſo lange blauſaures Alkali *) (*Alkali boruſſicum ſeu*

*) Das blauſaure Alkali beſteht aus Kali oder Natrum mit einer eigenthümlichen Säure, welche den Namen Blauſäure oder Berlinerblauſäure führt, verbunden. Man erhält es, wenn ein feuerbeſtändiges Alkali mit getrocknetem Blute, oder andern thieriſchen Abgängen, geglüht wird. Doch erhält man auf dieſe Art das Alkali niemals völlig mit der Säure geſättigt, weil ein Theil der-

*prussicum*) zusetzt, als noch ein blauer Niederschlag sich zeigt, und sie hierauf bey mäfsiger Wärme recti-

selben vom Feuer wieder zerstört wird. Will man sich daher dieses Salz im Zustande der vollkommenen Neutralisation verschaffen, wie es als Reagens angewendet werden mufs, so ist die gewöhnliche Vorschrift zu seiner Bereitung folgende: Man bringe in reine Aetzlauge (50.) (ob sie ätzendes Kali oder Natrum enthält, ist einerley) so lange fein zerriebenes Berlinerblau, bis der letzte Theil des hineingetragenen Pulvers seine blaue Farbe unverändert behält. Man koche entweder jetzt die Flüssigkeit in einem zinnernen Kessel auf, oder digerire sie einige Stunden, ohne das Gefäfs zu verschliefsen, in starker Wärme. Hierauf sondert man die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen gelben Eisenoxyd und der Thonerde durch das Filtrum ab. Die filtrirte gelbe Flüssigkeit ist nun eine gesättigte Verbindung des Alkali's mit der Blausäure, und stellt das verlangte Reagens dar. Das käufliche Berlinerblau besteht aus Blausäure, Eisenoxyd und Thonerde. Das Alkali verbindet sich nun mit der Blausäure, wodurch das Eisenoxyd und die Thonerde ausgeschieden werden. Da aber die ätzenden Alkalien vermögend sind, die Thonerde aufzulösen, so nehmen sie einen Theil derselben in sich auf. Hierdurch wird nun nicht nur das Blutlaugensalz verunreinigt, sondern auch die Filtration der Lauge, wegen ihrer gallertartigen Beschaffenheit, die von der Thonerde herrührt, sehr erschwert. Um diesen Unannehmlichkeiten auszuweichen, würde ich vorschlagen, das fein geriebene Berlinerblau erst mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure zu digeriren. Diese Säuren zerstören die Verbindung der Blausäure mit dem Eisen nicht, aber sie lösen die in dem käuflichen Berlinerblau vorhandene Thonerde auf. Hat man die Digestion 6 bis 8 Stunden fortgesetzt, so giefse man die überstehende Flüssigkeit, welche nun die Thonerde in der Säure aufgelöset enthält, von dem Bodensatze ab, und letzteren wasche man so oft mit Wasser aus, bis dieses völlig geschmacklos wieder abläuft. Dieser Bodensatz, welcher reines blausaures Eisen ist, wird jetzt eine weit dunklere Farbe besitzen. Behandelt man ihn nun auf die vorbeschriebene Art mit

ficirt; die Blauſäure hat eine ſo nahe Verwandtſchaft zu den mehreſten Metalloxyden, daſs ſie dieſelben aus allen ihren ſauren Auflöſungen durch doppelte Wahlverwandtſchaft niederſchlägt. Sie verbindet ſich hier mit dem Eiſenoxyd der Salzſäure, wodurch das vorher mit ihr verbundene Alkali frey wird, und mit der Salzſäure in Verbindung tritt. Freye Blauſäure iſt nicht vermögend, die Metalle aus ihren ſauren Auflöſungen zu fällen, ſie muſs jederzeit mit einem Alkali, oder einer Erde, neutraliſirt ſeyn. Im Fall bey der Deſtillation etwas zu viel Schwefelſäure angewendet worden, und durch dieſelbe die Salzſäure verunreinigt wäre, ſo kann man ſie davon völlig befreyen, wenn man ſie, nachdem der Eiſengehalt aus ihr durch Blutlaugenſalz niedergeſchlagen worden iſt, (welcher nicht erſt abgeſondert zu werden braucht) über den zwölften Theil ihres Gewichts Kochſalz rectificirt, wobey ſich die in ihr enthaltene Schwefelſäure mit dem Natrum des Kochſalzes verbindet, wodurch die Salzſäure aus demſelben frey wird, und mit der vorher bereiteten Säure zugleich übergeht. Da aber dieſer Antheil der neu ausge-

ätzenden Alkalien, ſo wird ſich bloſses Eiſenoxyd ausſcheiden, von welchem die Flüſſigkeit ſehr bequem durch das Filtrum abzuſcheiden iſt. Letztere wird bloſs eine reine Verbindung der Blauſäure mit dem Alkali ſeyn, und keine aufgelöſte Thonerde enthalten. Das Blutlaugenſalz iſt zwar kryſtalliſirbar, doch kann als Reagens gleich die filtrirte Flüſſigkeit unter dem Namen Blutlauge angewandt werden. (Uebrigens gewinnt man das blauſaure Kali auch dann frey von Thonerde, wenn die Extraction des Berlinerblaues mit mildem Kali oder Natron veranſtaltet wird. *H.*)

ſchiedenen Säure ebenfalls wieder eiſenhaltig iſt, und nun die vorher gereinigte Säure von neuem verunreinigen würde, ſo iſt es nothwendig, das zur Reinigung der Säure beſtimmte Kochſalz vorher im Waſſer aufzulöſen, die Auflöſung zu filtriren, und nun durch Blutlaugenſalz allen Eiſengehalt aus derſelben niederzuſchlagen. Die ſo gereinigte Auflöſung wird in einem zinnernen oder irdenen Gefäſs zur Trockne evaporirt, und das rückſtändige eiſenfreye Kochſalz kann nun ſicher zur Reinigung der Salzſäure angewendet werden.

Die ſo gereinigte Säure erſcheint nicht mehr gelb, ſondern waſſerhell, auch bemerkt man den in ihrem unreinen Zuſtande ihr eigenthümlichen Saffran ähnlichen Geruch nicht mehr, ob dieſer von Eiſen herrührt? ich will es hier nicht entſcheiden. Nach Herrn Hofapotheker Meyer kann man ihr dieſen Geruch auch benehmen, wenn man die unreine Säure in eine Retorte bringt, und den vierten Theil des ganzen herüber deſtillirt, die übrige Säure bleibt in der Retorte geruchlos zurück *).

Die

*) Es iſt merkwürdig. daſs die völlig gelbe Salzſäure oft bey der Prüfung keine Spur von Eiſenoxyd erkennen läſst. Es kann daher die gelbe Farbe und der ſaffranartige Geruch dieſer Säure wenigſtens nicht immer vom beygemiſchten Eiſenoxyd abgeleitet werden. Dagegen habe ich zuweilen offenbar Spuren von oxydirter Salzſäure darin gefunden, welcher ſie die gelbe Farbe, ſo wie den ſtinkenden Geruch, zu verdanken ſcheint. Dieſes ſcheint auch mit Meyers Erfahrung übereinzu ſtimmen, welcher zuerſt bewieſen hat, daſs das gelbe und ſtinkende Weſen bey der Deſtillation jener Säure zuerſt verflüchtiget wird. *H.*

Die Beſtandtheile der Salzſäure ſind uns jetzt noch völlig unbekannt. Alle Säuren, welche bis jetzt zerlegt worden ſind, enthalten Sauerſtoff, welcher mit einer brennbaren, aber ſäuerungsfähigen, Baſis gebunden iſt. Per analogiam ſchlieſsen wir nun, daſs die Salzſäure ebenfalls Sauerſtoff enthalte, allein mit welcher Baſis derſelbe gebunden ſey, iſt uns bis jetzt noch völlig unbekannt. Herr Girtanner *) (und ganz neuerlich auch Herr Pachiani, ein Italiäniſcher Chemiker — *H.*) behauptet zwar, daſs dieſelbe den Waſſerſtoff zur ſäuerungsfähigen Grundlage habe, allein bey den vielen Verſuchen, welche er über dieſen Gegenſtand angeſtellt hat, war die Gegenwart des Waſſers nie ſorgfältig vermieden, das erhaltene Waſſerſtoffgas konnte daher durch die Zerlegung des Waſſers entſtanden ſeyn, überdem lehren die Verſuche anderer, bey welchen das ſalzſaure Gas in möglichſt ſtarker Trockenheit angewendet würde, daſs die Salzſäure ſelbſt keine Zerlegung erlitten hat. Indeſs hat Hr. Girtanner doch die Aufmerkſamkeit der Chemiker auf dieſen Gegenſtand gelenkt, und ſchwerlich wird uns, bey dem unermüdeten Eifer des jetzigen chemiſchen Publikums, die Kenntniſs der Beſtandtheile dieſer Säure ſo lange vorenthalten werden, als wir ſie bereits haben entbehren müſſen.

Die Reinheit der Salzſäure wird dargethan durch ſalzſaure Baryterde, welche keinen Niederſchlag in ihr hervorbringen darf. Entſteht ein Niederſchlag, ſo iſt ſie mit Schwefelſäure verunreinigt.

*) Deſſen Grundriſs der antiphlogiſtiſchen Chemie 1800.

2) Durch Blutlaugenſalz, welches ebenfalls keinen Niederſchlag in ihr hervorbringen darf. Doch muſs bey dieſer Prüfung die Säure mit einem Alkali neutraliſirt werden, weil ſonſt das auch in der reinſten Blutlauge vorhandene Eiſen einen Niederſchlag bewirken würde. Uebrigens ſpricht ſchon ihre reine waſſerhelle Farbe und die Abweſenheit des ſaffranähnlichen Geruchs für ihre Reinigkeit vom Eiſen. Es giebt ſehr viele pharmaceutiſche Operationen, wobey die Salzſäure, ohne erſt von Eiſen gereinigt zu ſeyn, angewendet werden kann. Da aber daſſelbe doch nicht zu ihrer Exiſtenz gehöret, ſo iſt es nöthig, die Mittel zu kennen, durch welche es entdeckt werden kann.

Syſtematiſches Handbuch der Chemie, von F. A. C. Gren, 2ter Theil §. 743.

Pharmacologie, von eben demſelben, 2ten Theils 2ter Band, S. 44.

Syſtem. Grundriſs der allgem. Experimentalchemie, von D. S. F. Hermbſtädt, 2te Auflage, 2ter Band. S. 156.

9) *Acidum muriaticum oxygenatum. Acidum muriaticum oxydatum. Acidum Salis dephlogiſticatum* *). (Oxygeniſirte oder oxygenirte Salzſäure, oxydirte Salzſäure, dephlogiſtiſirte Salzſäure.)

Dem Apotheker iſt die Kenntniſs dieſer Säure unentbehrlich, ob ſie gleich jetzt noch wenig zum mediziniſchen Gebrauch angewendet wird. Doch bedienen ſich ſchon einige Aerzte der mit ihr verbundenen Alkalien.

*) Nach dem bereits veralteten phlogiſtiſchen Syſteme.

Vier Theile Braunſtein werden mit 10 Theilen gewöhnlicher Salzſäure (8.) in einer Tubulatretorte übergoſſen. Der Hals der Retorte muſs ſich entweder in eine krumm-gebogene Röhre endigen, oder man bringt eine ſolche gläſerne pneumatiſche Röhre mit ihm in luftdichte Verbindung, indem man die Fugen zwiſchen dem Hals der Retorte und der Röhre mit Leinwandſtreifen, welche entweder mit gewöhnlichem Kleiſter oder mit Bolusteig beſtrichen ſind, umlegt, und mit Bindfaden feſt umwindet. Die ſo eingerichtete leere Retorte wird in ein Sandbad gelegt, und der gekrümmte Theil der Röhre unter warmes Waſſer geleitet. Der Braunſtein wird zuerſt durch den Tubus in die Retorte getragen, und hierauf die Salzſäure, worauf der Tubus ſogleich wieder verſchloſſen werden muſs. Es erfolgt ſchon in der Kälte ein ſtarker Angriff, welcher durch ſehr mäſsige Wärme befördert werden kann. Auf die Mündung der unter Waſſer geleiteten Röhren werden jetzt mit warmen Waſſer gefüllte Bouteillen geſtülpt. Es ſteigt ein zitrongelber Dunſt in dieſelben und treibt das Waſſer heraus. So bald eine Bouteille gefüllt iſt, muſs, während dieſelbe noch unter dem Waſſer zugepfropft worden iſt, ſchon eine andere wieder auf die Röhre geſtülpt ſeyn, damit kein Dunſt ſich in der atmoſphäriſchen Luft verbreiten kann, welcher auf die Lungen und die Geruchsorgane ſehr nachtheilig wirkt. Die Miſchung in der Retorte bläht ſich, beſonders gegen das Ende der Operation, ſehr auf, es muſs daher mit der Feuerung ſehr behutſam verfahren werden, um das Ueberſteigen zu ver-

hüten. Wenn kein Dunſt mehr übergeht, ſo iſt die Arbeit beendigt. Die Röhre muſs dann, um das Ueberſteigen des Waſſers in der Retorte zu verhüten, gleich aus dem Waſſer genommen, und überhaupt die ganze Retorte in einen ſtarken Luftzug gebracht werden, damit die ſich allenfalls noch entwickelnden Dämpfe die Atmoſphäre in einem verſchloſſenen Zimmer oder Laboratorio nicht verunreinigen können. Eine zweyte wohlfeilere Bereitungsmethode iſt nachſtehende.

Man menge 3 Theile Kochſalz mit einem Theil geſtoſsenen Braunſtein, bringe das Gemeng in die Retorte und gieſse durch den Tubus anderthalb Theile Schwefelſäure, welche vorher mit eben ſo viel Waſſer verdünnt worden iſt, darauf wird der Tubus ebenfalls gleich wieder verſchloſſen, und die weitere Bearbeitung iſt mit der obigen völlig gleich.

Bey beiden Verfahrungsarten erhält man dieſe Säure in Dunſtgeſtalt, da ſie vom warmen Waſſer nur wenig eingeſchluckt wird. Will man ſie in tropfbar flüſſiger Geſtalt haben, ſo wendet man bey der Bereitung kaltes Waſſer an. Man läſst den Dunſt nur ungefähr zwey Drittel des Raums der Bouteille einnehmen, ſo daſs der dritte Theil noch mit Waſſer gefüllt iſt, man ſtopft nun die Bouteille zu, und ſchüttelt ſie anhaltend, der Dunſt wird vom Waſſer eingeſogen, und dieſes ſtellt nun eine tropfbare flüſſige, aber doch ſehr verdünnte, Säure dar, weil das Waſſer weit weniger von dem Dunſt aufzunehmen im Stande iſt, als von dem gewöhnlichen ſalzſauren

Gas (8.). Man kann auch die Anſchwängerung des Waſſers mit dieſem Dunſt in dem Woulfiſchen Apparat *) verrichten.

*) Ich nehme hier Gelegenheit, eine Beſchreibung des Woulfiſchen Apparats zu liefern, deſſen Anwendung bey dieſen und ähnlichen Arbeiten ſehr zu empfehlen iſt. Man kann ſich denſelben aus zwey, drey, vier und mehrern Flaſchen zuſammen ſetzen. Die Flaſchen ſind mit der Flüſſigkeit, welche mit dem zu entwickelnden Gas oder Dunſt angeſchwängert werden ſoll, halb angefüllt. Aus der erſten Flaſche geht eine Röhre, deren unteres Ende bis auf den Boden der Flaſche reicht, das obere iſt nach Befinden der Umſtände rechtwinklicht oder krumm gebogen, ſo daſs es mit der Retorte oder dem Kolben, aus welcher dies Gas entwickelt werden ſoll, in luftdichte Verbindung gebracht werden kann. Dieſe Flaſche hat noch eine zweyte zweyſchenklichte Röhre, deren kurzer Schenkel, welcher im innern Raume der Flaſche ſich befindet, nicht unter die Flüſſigkeit reichen, ſondern einige Zolle von derſelben abſtehen muſs. Der zweyte längere Schenkel dieſer Röhre wird mit einer zweyten Flaſche in Verbindung gebracht, in welcher derſelbe wieder beynahe den Boden berührt, in dieſe Flaſche geht ebenfalls wieder der kürzere Theil einer zweyſchenklichten Röhre, deren langer Schenkel wieder mit einer dritten Flaſche in Verbindung ſteht, und ſo können, nach Gefallen, noch mehrere Flaſchen luftdicht verbunden werden. Das entwickelte Gas, oder die dunſtförmige Flüſſigkeit, iſt nun genöthigt, durch die vorgeſchlagene Flüſſigkeit zu gehen, von welcher ſie eingeſogen wird. Was in der erſten Flaſche nicht eingeſogen wird, geht durch den kurzen Schenkel, welcher über der Flüſſigkeit ſich befindet, in die zweyte Flaſche über, und was hier noch nicht eingeſogen wurde, nimmt die in der dritten, vierten und fünften Flaſche vorhandene Flüſſigkeit auf, ſo daſs bey einer hinlänglichen Anzahl Flaſchen endlich alles abſorbirt wird. Wenn ſich kein Gas mehr entwickelt, ſo entſteht, weil das in den Flaſchen und der Retorte vorhandene endlich auch eingeſogen wird, ein luftleerer Raum, und nun muſs das Lutum, welches die erſte Röhre mit der Entbindungsgeräthſchaft verbindet, ſogleich durchſchnitten und losgemacht

Die vollkommenen Metalloxyde werden von den vollkommen mit Sauerſtoff geſättigten Säuren nicht aufgelöſt, und findet ja eine Auflöſung Statt, ſo nimmt die Säure doch nur einen geringen Theil des Metalloxyds in ſich auf. Die unvollkommenen Säuren, das heiſst, ſolche, die nicht völlig mit Sauerſtoff geſättigt ſind, löſen die Metalloxyde ſehr leicht auf. Dies iſt der Fall hier. Der Braunſtein iſt ein vollkommenes Metalloxyd. Die Salzſäure aber iſt fähig, noch einen Antheil Sauerſtoff in ſich aufzunehmen, wodurch oxydirte Salzſäure oder mit Sauerſtoff überſetzte Salzſäure entſteht. Der ſeines Sauerſtoffs zum Theil entledigte Braunſtein löſt ſich nun in der Salzſäure auf, die entſtandene oxydirte Salzſäure aber kann mit ihm, weil derſelbe zu vollkom-

werden, damit die äuſsere atmoſphäriſche Luft den leeren Raum ausfüllen, und das Gleichgewicht herſtellen kann. Geſchieht dieſes nicht, ſo drückt die äuſsere Luft auf die Flüſſigkeit des letzten Glaſes, dieſe ſteigt in das zweyte über, und ſo wird endlich alle Flüſſigkeit bis in die erſten Flaſchen und die Retorte zurückgedrängt, wobey noch obendrein, in einigen Fällen, ein für den Arbeiter gefährliches Zerſpringen der Retorte zu befürchten iſt, auf jeden Fall aber doch die ganze Arbeit durch ihre Beendigung vereitelt wird. Selbſt das Zerſchneiden und Losmachen des Lutums, an der mit der Entbindungsgeräthſchaft verbundenen Röhre, kann oft nicht geſchwind genug geſchehen. Man entgeht aber allen dieſen, wenn man zwiſchen der Retorte und der erſten Flaſche eine leere Flaſche anbringt, deren Röhren zwar wie die der übrigen Flaſchen beſchaffen ſind, welche aber noch eine dritte gerade ausgehende Röhre hat, die nach Befinden verſchloſſen und geöffnet werden kann. Iſt die Arbeit beendigt, ſo braucht man blos dieſe Röhre zu öffnen, durch welche die äuſsere Luft in die Retorte, und durch die Röhren auch in die Flaſchen des Apparats eindringen kann.

men oxydirt ist, keine Verbindung eingehen. Die Produkte dieser Operation sind also salzsaurer Braunstein und oxydirter salzsaurer Dunst.

Die zweyte Bereitungsart, welche wohlfeiler ist, da die Darstellung der Salzsäure und die Erzeugung der oxydirten Salzsäure bey einer Arbeit geschieht, ist aus dem bereits über die Ausscheidung der Salzsäure aus dem Kochsalz gesagten leicht zu erklären. Die Schwefelsäure verbindet sich mit dem Natrum des Kochsalzes zu Glaubersalz, und hierdurch wird die Salzsäure frey, ein Theil derselben entzieht dem Braunstein einen Theil Sauerstoff, hierdurch entsteht oxydirte Salzsäure, welche entweicht; der eines Theils seines Sauerstoffs beraubte Braunstein löst sich nun in der übrigen Salzsäure auf. Die Produkte dieser Operation werden also seyn, schwefelsaures Natrum (Glaubersalz), oxydirte Salzsäure, und salzsaures Braunsteinoxyd; ist aber die Schwefelsäure im Ueberfluss zugesetzt worden, so wird auch schwefelsaures Braunsteinoxyd vorhanden seyn.

Nicht nur der Braunstein, sondern auch andere vollkommene Metalloxyde, z. B. *Minium*, rothes Queckfilberoxyd (44.) und mehrere, liefern, wenn sie mit Salzsäure behandelt werden, oxydirte Salzsäure. Die Aetiologie ist ganz der bereits gegebenen gleich, auch das so genannte Königswasser oder Goldscheidewasser besteht aus dieser Säure. Wird nämlich Salzsäure mit Salpetersäure vermischt, so entzieht die Salzsäure der Salpetersäure (10.) einen Theil ihres Sauerstoffs, und es entsteht

oxydirte Salzsäure; die ihres Sauerstoffs zum Theil beraubte Salpetersäure bleibt als unvollkommene Säure mit in der Flüssigkeit vorhanden. Ist die Salpetersäure im Uebermafs zur Salzsäure gesetzt worden, so bleibt ein Theil derselben auch im vollkommenen Zustande in der Flüssigkeit, und dann besteht das Königswasser aus oxydirter Salzsäure, vollkommener und unvollkommener Salpetersäure.

Die oxydirte Salzsäure besitzt sehr auffallende Eigenschaften, auf die beschriebene Art dargestellt, erscheint sie als Dunst, welcher sich aber schon bey einer Temperatur von 5 Grad über den Gefrierpunkt der Reaumürschen Scale verdichtet, und in concreter Gestalt in zitrongelber Kryställisation erscheint. Ob sie ebenfalls in völlig wasserfreyem Zustande in concreter Gestalt erscheinen kann, darüber sind mir noch keine Versuche bekannt. Für die Lungen ist dieser Dunst ein gefährliches Gift, er reitzt dieselben schrecklich, es entsteht heftiges anhaltendes Husten, mit Engbrüstigkeit, welches oft mit Blutspeyen vergesellschaftet ist, und wird derselbe zu wiederholtenmalen in grosser Menge eingeathmet, so kann er eine vollkommene Lungensucht bewirken. Auf die Geruchsorgane wirkt er ebenfalls auffallend, indem er heftigen Schnupfen und Verstopfung hervorbringt. Die merkwürdigste Eigenschaft dieser Säure ist, dafs sie in kurzer Zeit alle Pflanzenfarben zerstört, welche durch keinen jetzt bekannten chemischen Handgriff wieder herzustellen sind. Einige grüne Blätter, Blumen u. s. w. in diesen Dunst gebracht, verlieren in Zeit von einer Minute ihre Farbe und erscheinen

weifs. Nur mit einigen Früchten, z. B. mit Aepfeln, wollte mir dies nicht vollkommen gelingen. Diefe Eigenfchaft, die Pflanzenfarben zu zerftören, macht fie daher in technifcher Hinficht fchon wichtig, indem fie zum Bleichen der leinenen Zeuge und mehrerer andern Dinge mit Vortheil angewendet werden kann. Die thierifchen Theile färbt fie gelb. Mehrere Metalle, z. B. Spiefsglanzmetall, Wifsmuth u. f. w., entzünden fich, wenn fie in diefen Dunft gebracht werden, mit fchönem dunkelrothen Lichte, im Rückftande finden fich falzfaure Metalloxyde. Völlig trockne Kohle, fo wie auch Phosphor entzünden fich in diefem Dunft ebenfalls von felbft.

Alle diefe Erfcheinungen gründen fich darauf, dafs die Salzfäure fehr geneigt ift, einen Theil ihres Sauerftoffs an andere Körper abzufetzen, und wieder in den Zuftand der gewöhnlichen Salzfäure überzugeben. Alle Pflanzenfarben, fo wie überhaupt alle Stoffe des Gewächsreichs, haben den Kohlenftoff, Waffer ftoff und Sauerftoff, in ihrer Grundmifchung, und nur das fehr verfchiedene abgeänderte Verhältnifs, in welchem diefe Stoffe vorhanden find, bringt die grofse Menge der mannigfaltigen Produkte des Gewächsreichs hervor. Tritt nun ein Theil Sauerftoff der oxydirten Salzfäure mit den Grundftoffen der Pflanzenpigmente in Verbindung, fo wird natürlich das Verhältnifs derfelben abgeändert, wodurch zugleich die Brechung der Lichtftrahlen modificirt wird, und folglich die vorigen Farben nicht mehr als folche erfcheinen können.

Zugleich werden dieſe Stoffe im Waſſer, in Alkalien und alkaliſchen Erden mehr auflösbar, und können daher durch zweckmäſsige Behandlung völlig von dem gebleichten Zeuge weggeſchafft werden. Die Entzündung einiger Metalle in dieſem Dunſt entſteht ebenfalls aus dem Beſtreben der oxydirten Salzſäure, einen Theil ihres Sauerſtoffs abzuſetzen. Die Metalle entziehen ihr denſelben, und oxydiren ſich ſchnell. Der Wärmeſtoff wird dabey aus dem ſalzſauren Dunſt, und der Lichtſtoff aus dem Metall entbunden, und conſtituiren nun, wegen der Schnelligkeit der Oxydation des Metalls, ſichtbares Feuer. Die oxydirte Salzſäure iſt hierdurch in gemeine Salzſäure umgeändert worden, und dieſe verbindet ſich nun mit den entſtandenen Metalloxyden, das Produkt dieſer Verbrennung iſt alſo ſalzſaures Metalloxyd. Bey der Verbrennung der Kohle in dieſem Dunſt entſteht aus dem nämlichen Grunde Kohlenſäure und gemeine Salzſäure, ſo wie die Verbrennung des Phosphors Phosphorſäure und Salzſäure liefert.

Syſtem. Handbuch der geſ. Chemie von F. A. C. Gren, Theil I. §. 820.

D. S. F. Hermbſtädts ſyſtem. Grundriſs der allgem. Experimentalchemie, 2te Auflage, 2ter Band, S. 175. etc.

10) *Acidum nitricum concentratum. Spiritus nitri fumans.* (Concentrirte Salpeterſäure, rauchende Salpeterſäure.)

Zwey Theile völlig reinen trocknen Salpeter ſchütte man in eine geräumige ganz trockne Retorte, und trage, nachdem dieſelbe vorher mäſsig erwärmt

worden, einen Theil concentrirte Schwefelsäure in kleinen Portionen hinein. Man muss sich, um die Verunreinigung der Salpetersäure mit Schwefelsäure zu verhüten, welche im Hals der Retorte beym gewöhnlichen Eingiessen hängen bleiben würde, zur Eintragung der Säure einer gläsernen Röhre bedienen, welche bis in die Wölbung der Retorte reicht. Um die gehörige Vermischung des Salpeters mit der Schwefelsäure zu befördern, und die durch diese Vermischung entstandene Hitze in der Retorte gleichmäfsig zu vertheilen, darf die Schwefelsäure nicht auf einmal, sondern in kleinen Portionen, von etwa einer Unze, eingetragen werden, worauf die Mischung jederzeit etwas geschüttelt wird. Es entwickeln sich dabey rothe Dämpfe, vor deren Einathmen man sich zu hüten hat. Die Retorte wird nun in ein Sandbad gebracht, und mit einer geräumigen Vorlage versehen, welche entweder mit einem fetten Kitt *) oder mit einem aus Bolus und gestofsenen Tiegelscherben mit Wasser angerührten dikken Teige, luftdicht anlutirt wird. Man muss zur Befestigung über diesen Kitt jederzeit noch einige Leinwandstreifen, die mit blofsem Bolusteig bestrichen sind, legen, welche noch mit Bindfaden umschnürt werden können. Man fängt die Arbeit mit sehr mäfsiger Feuerung an, welche aber, besonders gegen das Ende der Arbeit, sehr verstärkt werden

*) Man bereitet ihn, indem man einen Theil fein gepülverten weifsen Bolus mit der Hälfte Bleyweifs durch Leinölfirnifs zu einem dicken Teig bringt. Die Gefäfse, welche damit verstrichen werden sollen, dürfen nicht nafs seyn, weil sonst der Kitt nicht haftet.

mufs. Die Säure geht in dunkelrothen Dämpfen und Tropfen über, und das Feuer wird fo lange fortgefetzt, und immer mehr verftärkt, bis keine tropfbare Flüffigkeit mehr übergeht.

Bey diefer Arbeit entwickelt fich, wie nachher bewiefen werden foll, Sauerftoffgas. Da diefe Gasart aber wegen der luftdichten Verkittung der Gefäfse keinen Ausgang finden kann, fo würde fie, wenn man ihr denfelben nicht auf eine andere Art zu verfchaffen fuchte, die Gefäfse zerfprengen, oder im Fall die Gefäfse nicht feft genug lutirt wären, fich durch das Lutum einen Ausweg bahnen, wodurch zugleich ein beträchtlicher Antheil Säure entweicht. Am beften beugt man diefem vor, wenn man eine tubulirte Vorlage anwendet. An den Tubus kittet man den kürzern Theil einer zweyfchenklichten Röhre, deren anderer und längerer Schenkel in ein Glas mit deftillirtem Waffer geleitet ift. Das Sauerftoffgas entweicht durch diefe Röhre, und die zugleich mit durch die Röhre gehende Salpeterfäure wird von dem Waffer eingefchluckt, welches als eine verdünnte Salpeterfäure angewendet werden kann. In Ermangelung einer tubulirten Vorlage wende ich folgenden Handgriff an. Ich nehme eine Vorlage mit fo weitem Halfe, dafs ich zwifchen die Fuge, welche zwifchen dem Retortenhals und der Vorlage bleibt, ein ungefähr vier Linien dickes Glasröhrchen einfchieben kann. Diefes mache ich mir felbft, indem ich ein Stück dünne Glasröhre glühend mache, und fie nun platt zufammendrücke, doch fo, dafs fie noch Luft hat, hierauf biege ich fie

rechtwinklicht, und ſchiebe ſie nun ſo zwiſchen die Vorlage und Retorte, daſs der rechtwinklicht gebogene Theil auſsen bleibt und in die Höhe ſteht. Die Fugen zwiſchen dem Retortenhals und der Vorlage verſtreiche ich genau, und lutire ſie wie gewöhnlich, auf die auſsenſtehende Oeffnung der Röhre drücke ich einen kleinen Stöpſel von fettem Kitt ſanft auf, damit keine Säure verloren gehe. Entwickelt ſich nun Sauerſtoffgas, ſo hebt es den Stöpſel aus der Röhre in die Höhe und entweicht, worauf der Stöpſel wieder ſanft aufgedrückt werden kann. Es iſt auch vortheilhaft, die Vorlage wie bey der Deſtillation der Salzſäure (8.) mit Tüchern zu umſchlagen.

Die erhaltene Salpeterſäure erſcheint mit dunkelrother Farbe, und ſtöſst eben ſolche Dämpfe aus. Will man ſie aus der Vorlage in ein Glas gieſsen, ſo muſs dies ſehr geſchwind, und wo möglich im Luftzug geſchehen, weil die häufigen rothen ſalpeterſauren Dämpfe der Lunge ſehr nachtheilig ſind. Das Glas, worin dieſelbe aufbewahrt wird, muſs einen gläſernen eingeriebenen Stöpſel haben, und an einem ſo viel als möglich kalten Ort aufbewahrt werden.

Der Salpeter iſt ein Neutralſalz, welches aus Kali und Salpeterſäure beſteht. Die Salpeterſäure aber beſteht aus Salpeterſtoff (Stickſtoff) und Sauerſtoff. Die Schwefelſäure hat eine nähere Verwandtſchaft zu dem Kali, als die Salpeterſäure, ſie verbindet ſich daher mit demſelben, und die Salpeterſäure wird ausgeſchieden. (In der Retorte bleibt daher ſchwefelſaures Kali (*tartarus vitriolatus, Arcanum duplicatum*) zurück.) Die Säu-

re aber, wie wir sie hier erhalten, ist keine vollkommen mit Sauerstoff gesättigte Salpetersäure, sondern ein Theil derselben, welcher ihr die dunkelrothe Farbe ertheilt, ist im unvollkommenen Zustande vorhanden, obgleich die Salpetersäure in dem Salpeter selbst ganz vollkommen mit Sauerstoff gesättigt vorhanden ist. In diesem Zustande erscheint sie nicht roth, sondern weiss, und stösst nicht rothe, sondern weisgraue Dämpfe aus. Die Salpetersäure erleidet durch die Hitze leicht eine unvollkommene Zersetzung. Ein Theil ihres Sauerstoffs verbindet sich mit dem Wärmestoff zu Sauerstoffgas, wodurch die Säure in einen unvollkommenen Zustand versetzt und nun salpetrichte Säure wird. Schon die Hitze, welche bey der hier beschriebenen Destillation erfordert wird, ist fähig, einen Theil der Säure zu zersetzen, und sie in unvollkommene zu verwandeln. Diese unvollkommene oder salpetrichte Säure ist eine sehr elastische Flüssigkeit, von dunkelrother Farbe; sie ertheilt hier der vollkommenen unzersetzten Säure die rothe Farbe und rothdampfende Eigenschaft. Auch zeigt sie sowohl für sich, als wenn sie mit der vollkommenen gemischt ist, bey der Verdünnung mit Wasser verschiedene Farbenveränderungen; durch wenig zugesetztes Wasser wird ihre rothe Farbe in blau verändert, diese gehet bey einer grösern Menge Wasser in grün über, und endlich verschwindet auch diese und die Säure erscheint wasserhell. Sie ist weit flüchtiger als die vollkommene Salpetersäure, von welcher sie daher durch eine sehr gelinde Destillation abgeschieden werden kann, wo-

bey die vollkommene Säure in der Retorte farbenlos zurückbleibt. *) Verrichtet man dieſe Arbeit bey beträchtlicher Kälte im Winter, ſo bildet die herübergegangene unvollkommene Säure zwey abgeſonderte Flüſſigkeiten, von denen die obere dunklerroth als die untere iſt, die aber doch in chemiſcher Hinſicht ſich völlig gleich verhalten. Man erhält dieſe beiden Flüſſigkeiten nicht immer, ſondern nur zuweilen, bey niederer Temperatur, wenn man ſich zugleich ſorgfältig gehütet hat, etwas von der vollkommenen Säure mit übergehen zu laſſen.

Der Stickſtoff oder Salpeterſtoff erſcheint mit dem Sauerſtoff in verſchiedenen Verhältniſſen gebunden, und dieſe Abänderungen im Verhältniſs der beiden Stoffe liefern von einander ſehr verſchiedene Produkte. Wir kennen deren jetzt vier, welche ich in möglichſter Kürze durchgehen will. Iſt ein Theil Salpeterſtoff mit vier Theilen Sauerſtoff verbunden, ſo iſt dieſe Verbindung vollkommene Salpeterſäure, über welche nachher noch mehr geſagt werden ſoll. Drey Theile Sauerſtoff mit einem Theil Salpeterſtoff verbunden, liefert die unvollkommene oder ſalpetrichte Salpeter-

*) Man kann die Salpeterſäure auch gleich in ihrem concentrirten waſſerfreyen Zuſtande als vollkommene Säure gewinnen, wenn man der Zuſammenſetzung aus Salpeter und Schwefelſäure gleich halb ſo viel Manganesoxyd (Braunſtein) zuſetzt, als man Salpeter angewendet hat: hier vereinigt ſich der Sauerſtoff des Braunſteins mit der ſalpetrigen Säure, ändert ſolche in Salpeterſäure um, und dieſe erſcheint nun farbenlos, und ſtöſst weiſse Dämpfe aus. *H.*

säure, deren Eigenschaften bereits erörtert sind. Ein Theil Salpeterstoff, mit 2 Theilen Sauerstoff verbunden, liefert keine tropfbare Flüssigkeit mehr, sondern eine gasförmige, welche uns unter dem Namen salpeterhalbsaures Gas oder nitröses Gas bekannt ist. Wir erhalten dasselbe bey der Behandlung der Salpetersäure mit brennbaren Stoffen. Z. B. bey der Auflösung der Metalle vorzüglich des Kupfers und Queckssilbers in Salpetersäure. Die Salpetersäure setzt nämlich einen Theil ihres Sauerstoffs an das Metall ab, wodurch dieses oxydirt, und in Metalloxyd verwandelt wird. Dieses Metalloxyd löst sich nun in der noch unzersetzten Säure auf. Derjenige Theil der Säure aber, welcher seinen Sauerstoff zum Theil an das Metall abgetreten hat, erscheint nicht mehr tropfbar flüssig, sondern in Gasform, und entweicht unter Aufbrausen. Das nämliche findet Statt, wenn vegetabilische und einige thierische Stoffe mit Salpetersäure behandelt werden. Dieses Gas ist völlig farbenlos, wird es aber mit der atmosphärischen Luft in Berührung gebracht, so nimmt es den Sauerstoff aus derselben in sich und bildet nun wieder unvollkommene Salpetersäure, welche in rothen Dämpfen erscheint. Daher rühren die rothen Dämpfe bey der Auflösung der Metalle in Salpetersäure, wenn sie in offenen Gefässen geschieht. Das entweichende salpeterhalbsaure Gas, welches völlig farbenlos ist, nimmt, so bald es über die Oberfläche der Flüssigkeit kommt, den Sauerstoff der atmosphärischen Luft an sich, und erscheint nun als salpetrichte Säure in rothen Dämpfen. Dieses

Gas

Gas unterhält die Verbrennung und Reſpiration nicht, ein Licht verlöſcht darin, und ein hinein gebrachtes Thier ſtirbt. Es zeigt keine ſauren Eigenſchaften, indem es die Lackmustinktur (3.), und die blauen Pflanzenſäfte nicht röthet, und auch keinen ſauren Geſchmack hat, vom Waſſer wird es nicht eingeſogen. Gleiche Theile Salpeterſtoff und Sauerſtoff liefern ein von dem vorigen ganz verſchiedenes Gas, welches unter dem Namen oxydulirtes Salpeterſtoffgas (*Gas azotoſum* nach Gren, *Gas nitrogenii oxydulati* nach Hermbſtädt, und *Aër nitroſus dephlogiſticatus* nach Prieſtley) bekannt iſt. Man erhält es, wenn verſchiedene Metalle, z. B. Eiſen und Zink, in ſehr verdünnter Salpeterſäure aufgelöſt werden. Auch erhält man es, wenn ſalpeterſaures Ammonium in einer Retorte erhitzt wird. Dieſes Gas unterſcheidet ſich von dem ſalpeterhalbſauren Gas hauptſächlich dadurch, daſs es mit Sauerſtoffgas keine rothe Dämpfe giebt, und ſein Umfang nicht vermindert wird. Ein Thier kann nicht darin leben, aber ein Licht brennt darin mit verſtärkter Flamme, angezündete Kohle, Phosphor und Schwefel verlöſchen darin. Vermuthlich bewirkt der in dem Lichte vorhandene Waſſerſtoff, wegen ſeiner nahen Verwandtſchaft zum Sauerſtoff, dieſe Verbrennung. Das Verlöſchen des Phosphors und anderer brennenden Körper in demſelben beweiſt ſeine Verſchiedenheit von der atmoſphäriſchen Luft, auch giebt es nicht wie dieſe mit der Salpeterluft vermiſchte rothe Dämpfe. Doch kann es durch den elektriſchen Funken wirklich in atmoſphäriſche Luft umgeändert wer-

den. Vom Waſſer wird es nach und nach eingeſogen.

Die Salpeterſäure kann nach Cavendish unmittelbar durch eine Vermiſchung von 7 Theilen Sauerſtoffgas mit 3 Theilen Salpeterſtoffgas erhalten werden, wenn durch dieſes Gemiſch der elektriſche Funke geleitet wird. In wie fern hier die Elektricität die Verbindung beider Stoffe befördert, iſt nicht leicht zu entſcheiden. Auch erhält man durch einen Verſuch, welchen Milner zuerſt angegeben hat, unvollkommene Salpeterſäure, oft aber auch nur ſalpeterhalbſaures Gas, und oxydulirtes Salpeterſtoffgas, wenn ätzendes Ammonium (61.) über glühenden Braunſtein geleitet wird. Das Ammonium beſteht aus Waſſerſtoff und Salpeterſtoff. Der Sauerſtoff des Braunſteins verbindet ſich mit dem Salpeterſtoff zu Salpeterſäure, und mit dem Waſſerſtoff zu Waſſer. Die Salpeterſäure iſt im Feuer leicht zerſtörbar, wie ſchon die Entwickelung des Sauerſtoffgaſes, bey der oben beſchriebenen Deſtillation, beweiſet. Man kann ſich von der Entweichung des Sauerſtoffgaſes überzeugen, wenn man an die Oeffnung des zwiſchen der Vorlage und der Retorte befindlichen Röhrchens einen bloſs glimmenden Holzſpan bringt, welcher ſich ſogleich entzündet. Auch iſt noch Sauerſtoffgas in der Vorlage vorhanden, wenn die Salpeterſäure bereits ausgegoſſen iſt, von deren Gegenwart man ſich überzeugt, indem man einen langen glimmenden Holzſpan hinein hält, welcher ſich entzünden muſs. Die Säure kann aber völlig durch gröſsere Hitze zerſtört wer-

den, wenn man den Salpeter selbst, oder ein anderes salpetersaures Neutralsalz, in einer beschlagenen Retorte der Glühehitze aussetzt. Der Sauerstoff und der Salpeterstoff haben eine nähere Verwandtschaft zu dem Wärmestoffe, als sie unter einander selbst haben; beide verbinden sich also mit demselben, wodurch Sauerstoffgas und Salpeterstoffgas erzeugt wird, diese entweichen, und das Kali oder die Erde, mit welcher die Säure vorher verbunden war, bleiben in der Retorte zurück.

Der Salpeter, wenn er auch mehreremale durch Auflösen und Kryställisiren gereinigt ist, hat doch immer noch einen kleinen Rückhalt an Kochsalz. Dieses wird bey der Bereitung der Salpetersäure durch die hinzu gesetzte Schwefelsäure ebenfalls zersetzt, wobey Salzsäure frey wird, die mit der Salpetersäure zugleich herüber geht. Dieser salzsaure Gehalt der Salpetersäure kann aber bey einigen pharmaceutischen Arbeiten, z. B. bey den verschiedenen Queckfilberpräparaten und der Bereitung des Silberätzsteins (25.), sehr nachtheilig werden, besonders da diese Säure hier nicht als unvollkommene, sondern als oxydirte Salzsäure (9.) vorhanden ist. Man kann sie wegschaffen, wenn man die unreine vorher wenigstens mit zwey Theilen Wasser verdünnte Salpetersäure so lange mit einer Auflösung des salpetersauren Silbers (25.) versetzt, als noch ein weisser flockiger Niederschlag entsteht, man läfst den Niederschlag sich vollkommen setzen, und giefst die überstehende klare Säure ab, welche nun den Namen gefällte Salpetersäure (*Acidum nitricum praecipitatum*)

führt. In dieſem Zuſtande können ſie zwar die Gold- und Silberarbeiter als rein brauchen, auch kann ſie ſo zur Bereitung des Höllenſteins angewendet werden. Da aber nicht nur bey der Fällung einige Tropfen Silberauflöſung zu viel zugeſetzt werden können, ſondern auch die concentrirte Säure ſelbſt einen Theil des ſalzſauren Silbers aufgelöſt erhält, ſo iſt eine nochmalige Rectification derſelben nothwendig, ehe ſie als eine völlig reine Salpeterſäure (*Acidum nitricum depuratum*) angewendet werden kann.

Das Silber hat eine ſehr nahe Verwandtſchaft zur Salzſäure; wird daher ſalpeterſaures Silber, in eine mit Salzſäure verunreinigte Salpeterſäure gebracht, ſo verbindet ſich die Salzſäure mit dem Silberoxyd zu ſalzſaurem Silber (Hornſilber, *Luna cornea*), welches völlig unauflöslich iſt, und fällt damit zu Boden, die überſtehende Flüſſigkeit wird alſo die reine Salpeterſäure enthalten, wenn die Silberauflöſung nicht im Ueberſchuſs zugeſetzt worden iſt, jedoch iſt auch das ſalzſaure Silber in der Salpeterſäure merklich auflösbar. Die Methode, ſich das metalliſche Silber aus dem ſalzſauren Silber wieder zu verſchaffen, findet man unter dem Artikel Silberätzſtein (*Argentum nitric. fuſum*) ausführlich angezeigt.

Daſs dieſe Methode, die Salpeterſäure von der Salzſäure zu reinigen, ziemlich koſtbar iſt, wird niemand läugnen. Es geht dabey eine Menge Salpeterſäure bey der Auflöſung des Silbers, und Kohlen zur Abſcheidung deſſelben von der Salzſäure verloren, des Zeitverluſtes nicht zu gedenken.

Der berühmte französische Chemiker Vauquelin schlägt daher eine andere Methode vor, die Salpetersäure nicht nur von der ihr beygemischten Salzsäure zu reinigen, sondern mit dieser zugleich die Schwefelsäure wegzuschaffen, mit welcher die Salpetersäure dann verunreinigt ist, wenn die Schwefelsäure bey der Destillation der Salpetersäure im Uebermaſs angewendet wurde *). Nach ihm soll man etwas Bleyglätte mit der unreinen Salpetersäure 24 Stunden digeriren, und hierauf die Salpetersäure aus einer Retorte rectificiren. So weit wir jetzt die Verwandtschaften der Körper kennen, müſste hier die Salzsäure in der Salpetersäure mit dem Bleyoxyd das schwer auflösliche salzsaure Bleyoxyd (Hornbley) bilden, und die Schwefelsäure muſs ebenfalls mit dem Bleyoxyd schwefelsaures Bley constituiren, wodurch beide Säuren aus der Salpetersäure weggeschafft, und diese völlig rein, überdestillirt werden könnte. Dies ist auch mit der Schwefelsäure der Fall, welche wirklich ausgeschieden wird, aber nach Herrn Lichtenbergs **) Erfahrung läſst sich die Salzsäure keinesweges durch dieſes Mittel abscheiden. Er erhielt, bey der Rectification der Salpetersäure, im Rückstande salpetersaures Bleyoxyd, und die Salzsäure ging mit der Salpetersäure zugleich über. Ich glaube, dieſes dadurch erklären zu können, daſs, da in der Salpetersäure nicht Salzsäure, sondern oxydirte Salzsäure (9.), vorhanden ist,

*) Allgemeines Journal der Chemie von A. N. Scheerer, Bd. 3. Heft 16. S. 417.

**) Berliner Jahrbuch der Pharmacie 1800.

dieſe nicht vermögend iſt, ſich mit dem ſchon ſehr vollkommen oxydirten Bleyoxyd zu verbinden, und wäre auch unvollkommenes Bleyoxyd vorhanden, ſo würde der Sauerſtoff der oxydirten Salzſäure ihn vollkommen oxydiren und die hierdurch entſtandene unvollkommene Salzſäure würde durch den Sauerſtoff der Salpeterſäure ſogleich wieder in oxydirte Salzſäure verwandelt werden, es würde alſo hier derſelbe Fall Statt finden. Herr Lichtenberg ſchlägt daher vor, den zur Deſtillation der Säure beſtimmten Salpeter vorher im Waſſer aufzulöſen, und ſo lange eine Auflöſung des ſalpeterſauren Silbers zuzuſetzen, als noch ein Niederſchlag erfolgt. Es wird ſich hier das Silberoxyd mit der im Salpeter vorhandenen Salzſäure verbinden, und als ſchwer auflösliches ſalzſaures Silberoxyd niederfallen, welches durchs Filtrum abgeſchieden werden kann. Der Salpeter wird hierdurch von aller Salzſäure befreyt, und folglich wird die daraus erhaltene Salpeterſäure völlig rein ſeyn, wenn man die Schwefelſäure nicht im Uebermaſs anwendet. Sollte die Salpeterſäure indeſs wirklich ſchwefelſäurehaltig ſeyn, ſo darf man nur ſo lange ſalpeterſaure Baryterden-Auflöſung zuſetzen, als noch ein Niederſchlag entſteht, und hierauf die Säure noch einmal überdeſtilliren.

Die Proben auf die Reinheit der Salpeterſäure ſehe man am Ende der folgenden Nummer.

Syſtem. Handb. der geſammten Chemie von F. A. C. Gren, Theil I. §. 646—743.

Syſtem Grundriſs der allgem. Experimentalchemie von D. S. F. Hermbſtädt, 2te Auflage, 2ter Band, S. 107—152.

11) *Acidum nitricum tenue. Spiritus nitri acidus, seu vulgaris, Aqua fortis.* (Verdünnte Salpetersäure, Salpetergeiſt, Scheidewaſſer.)

Die Bereitung iſt ganz der vorigen ähnlich, nur daſs die Säure mit Waſſer verdünnt erhalten wird. Man überſchütte in einer Retorte 8 Theile reinen Salpeter mit 4 Theilen Schwefelſäure, welche vorher mit 3 Theilen Waſſer verdünnt worden iſt. Um die vielleicht im Halſe hängen gebliebene Schwefelſäure abzuſpülen, ſchütte man noch einen Theil Waſſer nach, welches ſo geſchehen muſs, daſs es alle Theile des Halſes beſpüle, um die anhängende Schwefelſäure wegzubringen. Die Retorte bringt man in ein Sandbad, und verſieht ſie mit einer Vorlage, welche ebenfalls noch vier Theile deſtillirtes Waſſer enthält, ſo daſs alſo gleiche Theile Salpeter und Waſſer vorhanden ſind. Die Fugen zwiſchen Vorlage und Retorte werden auf die ſchon beſchriebene Art luftdicht lutirt (10.), wobey man nicht, wie bey der Deſtillation der rauchenden Säure. nöthig hat, eine Luftröhre anzubringen, indem hier, wie gezeigt werden ſoll, kein Sauerſtoffgas entweicht. Man fängt die Deſtillation bey ſchwachem Feuer an, und unterhält dieſs immer gleichförmig ſo, daſs die Flüſſigkeit mäſsig aufwallt. Man deſtillirt alles bis zur Trockne über, wobey am Ende das Feuer etwas verſtärkt werden kann. Die übergegangene Säure hat man auf die ſchon beſchriebene Art (10.) noch zu reinigen, wenn ſie Schwefelſäure oder Salzſäure enthalten ſollte.

Wird bey der Deſtillation der Salpeterſäure wie in der erſtern Vorſchrift (10.) kein Waſſer zugeſetzt, ſo erleidet, wie ſchon erwähnt iſt, ein Theil der ausgeſchiedenen Salpeterſäure eine Zerſetzung durch die Hitze, wodurch Sauerſtoffgas frey wird, und ein Theil der vollkommnen Salpeterſäure in unvollkommne verwandelt wird. Wird Waſſer zugeſetzt, ſo findet die Zerſetzung nicht Statt, ſondern alle Salpeterſäure wird im vollkommnen Zuſtande erhalten, wobey kein Sauerſtoffgas entweichen kann; das Waſſer hat nämlich eine ſo groſse Verwandtſchaft zur Wärme, daſs es dieſelbe verſchluckt, und hierdurch deren Einwirkung auf die Salpeterſäure verhindert. Die Deſtillation kann daher auch in feſt verſchloſſenen Gefäſsen unternommen werden, ohne die Läſion des Lutums oder der Gefäſse ſelbſt befürchten zu müſſen, weil hier keine Gasentwicklung Statt findet. Eine reine Salpeterſäure darf mit der Silberauflöſung keine Trübung, noch weniger aber einen beträchtlichen Niederſchlag, hervorbringen, weil ſie in dieſem Fall Salzſäure enthält. Am beſten findet man dieſes durch eine Auflöſung des ſchwefelſauren Silbers *); denn da die ſalpeterſaure Silberauflöſung auch durch Schwefelſäure zerſetzt wird, ſo könnte dies den unerfahrnen Arbeiter zu falſchen Schlüſſen verleiten, ob zwar wohl beide Nieder-

*) Es wird bereitet, indem man in einer reinen concentrirten Auflöſung des Silbers in Salpeterſäure ſo lange reine Schwefelſäure tröpfelt, als noch ein Niederſchlag ſich zeigt. Der erhaltene Niederſchlag wird durchs Filtriren abgeſondert, mit etwas kaltem deſtillirten Waſſer abgeſpült und hierauf in kochendem deſtillirten Waſſer aufgelöſt.

ſchläge ſich in ihrem Aeuſsern ſchon ſehr von einander unterſcheiden. Das ſchwefelſaure Silber fällt in etwas durchſichtigen Körpern, welche durch die Lupe deutliche kryſtalliniſche Struktur zeigen, und im Waſſer zwar ſchwer, aber doch weit leichter auflöslich ſind, als das ſalzſaure Silber. Das ſalzſaure Silber fällt in weiſsen undurchſichtigen käſichten Flocken, und iſt völlig unauflöslich. Beide Niederſchläge werden zwar durch das Sonnenlicht ſchwarz gefärbt, doch das ſalzſaure Silber weit eher und ſtärker, als das ſchwefelſaure Silber.

Sollte Schwefelſäure vorhanden ſeyn, ſo entdeckt man dieſe durch ſalpeterſaure Schwererde oder Baryterde, welche einen unauflöslichen Niederſchlag hervor bringt. Es verändert ſich nämlich die Schwefelſäure mit der Baryterde zu der faſt ganz unauflöslichen ſchwefelſauren Baryterde (Schwerſpath).

Syſtem. Handbuch der geſ. Chemie von F. A. C. Gren, Th. 1. §. 646—743.

Syſtem. Grundriſs der allgem. Experimentalchemie von D. F. S. Hermbſtädt, 2te Auflage, 2ter Band, S. 111.

12) *Acidum oxalicum. Acidum Salis acetoſellae, ſeu acetoſae. Acidum Sacchari.* (Kleeſäure. Sauerkleeſäure. Zuckerſäure.)

Zwar iſt dieſe Säure bis jetzt für ſich nicht offizinell, wohl aber mit Kali verbunden, unter dem Namen Sauerkleeſalz (*Oxalium, Sal acetoſellae*), in welchem Zuſtande wir ſie durch die Kryſtalliſation aus einigen Pflanzenſäften erhalten. Die Säure prä-

dominirt in diesem Salze, wie die Weinsteinsäure (17.) im Weinstein. Da diese Säure als Reagens gebraucht wird, so ist die Kenntnifs ihrer Bereitung dem Apotheker nothwendig. Und ich gehe sie besonders deshalb hier etwas weitläuftig durch, weil ich oft genöthigt seyn werde, auf die Erscheinungen bey ihrer Bereitung durch die Behandlung des Zuckers mit Salpetersäure hinzuweisen. Aus dem Sauerkleesalze kann die Säure abgeschieden werden, wenn man dasselbe vorher völlig mit Kali oder Ammonium neutralisirt, und hierauf so viel von einer Auflösung des essigsauren Bleyes (3.) oder der essigsauren Baryterde (1.) zusetzt, als sich noch ein Niederschlag zeigt. Die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen, und hierauf der Niederschlag einigemal mit kaltem Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag ist nun entweder kleesaures Bleyoxyd oder kleesaure Baryterde, aus dieser mufs die Kleesäure durch Schwefelsäure geschieden werden. Um hierbey das richtige Verhältnifs der Schwefelsäure zu treffen, weil ein Ueberschufs derselben die Kleesäure verunreinigt, sind folgende Vorarbeiten nöthig.

Man löse 100 Gr. essigsaures Bley (Bleyzucker 3.) in destillirtem Wasser auf, hierauf wiege man eine beliebige Menge Schwefelsäure genau ab, und verdünne sie mit 2 Theilen Wasser. Man tröpfele jetzt von dieser Säure, deren ganzes Gewicht man genau kennt, so lange in die Auflösung des essigsauren Bleyes, als noch ein Niederschlag erfolgt. Man wiege die übrige Säure wieder, und das fehlende

Gewicht derſelben zeigt die Menge der Schwefelſäure an, welche zu Zerſetzung der 100 Gran des eſſigſauren Bleyes erforderlich war, bemerkt man ſich nun das Gewicht des zur Zerſetzung des kleeſauren Kali's erforderlichen eſſigſauren Bleyes ebenfalls, ſo wird ſich ſehr leicht berechnen laſſen, wie viel Schwefelſäure das entſtandene kleeſaure Bleyoxyd zu ſeiner Zerſetzung erfordert, und man thut wohl, einige Gran Säure weniger anzuwenden, um vor aller Verunreinigung der zu erhaltenden Sauerkleeſäure geſichert zu ſeyn. Dieſe nämlichen Vorarbeiten ſind auch bey der Zerſetzung des kleeſauren Kali's durch ſalpeterſaure Baryterde nothwendig.

Die Kleeſäure hat eine ſehr nahe Verwandtſchaft zum Bleyoxyd und zur Baryterde, ſie entzieht daher den mehreſten Säuren dieſe Stoffe, und verbindet ſich damit zu einem ſchwer auflöslichen Niederſchlag, die hierdurch frey gewordene Säure wird nun durch das Kali, mit welchem die Kleeſäure vorher verbunden war, neutraliſirt, und bleibt in der Flüſſigkeit aufgelöſt. Der in beiden Fällen entſtandene Niederſchlag iſt aber durch Schwefelſäure zerſetzbar, die Schwefelſäure verbindet ſich mit dem Bleyoxyd zu ſchwefelſaurem Bley, welches ebenfalls ſehr ſchwer auflöslich iſt, oder im Fall die Kleeſäure durch Baryterde aus dem Kleeſalze abgeſchieden war, verbindet ſich die Schwefelſäure mit der Baryterde, zu der noch weit unauflöslicheren ſchwefelſauren Baryterde (ſchwefelſaurer Baryt, Schwerſpath), in beiden Fällen wird

die Kleesäure ausgeschieden, und bleibt in der überstehenden Flüssigkeit aufgelöst, aus welcher sie durch langsames Abdampfen in Krystallform erhalten werden kann.

Bey der zweyten Methode, sich die Kleesäure zu verschaffen, ist dieselbe nicht wie im vorigen Falle ein Edukt **), sondern ein Produkt der Operation, die mehresten Pflanzenstoffe, auch einige thierische, liefern, wenn sie mit Salpetersäure behandelt werden, Sauerkleesäure.

Einen Theil Zucker, arabisches Gummi, *) oder irgend einen andern Pflanzenkörper, übergiesse man mit 8 Theilen verdünnter Salpetersäure (11.) in einem Kolben, und stelle denselben in ein erwärmtes Sandbad, hat man Zucker angewendet, so wird sich derselbe völlig klar auflösen, und es entwickelt sich nitröses Gas und kohlensaures Gas, wobey die Flüssigkeit eine gelbe Farbe

*) Edukt nennen wir einen Körper, welchen wir durch Hülfe chemischer Verwandtschaften aus einem Gemisch mehrerer abscheiden, ohne denselben durch unsere Kunst zu erzeugen, wir scheiden z. B. die in dem Kleesalz schon fertig liegende Kleesäure ab. Ein Produkt ist hingegen ein Körper, welcher aus den bey der chemischen Operation angewendeten Materialien erst erzeugt wird. Wir bringen einen Körper hervor, welcher vorher in keinen zu dessen Darstellung angewendeten Materialien schon fertig vorhanden war. Die Kleesäure ist weder im Zucker noch in der Salpetersäure enthalten. Durch Einwirkung dieser beiden Stoffe auf einander entsteht dieselbe erst.

**) Allerdings liefert auch das arabische Gummi bey jener Behandlung Kleesäure, man gewinnet dabey aber auch zugleich Milchzuckersäure, die unstreitig gleichfalls erst erzeugt wird. *H.*

annimmt. Man unterhält so lange eine sehr mäfsige Wärme, als noch Luftblasen in der Flüssigkeit aufsteigen. Man evaporirt nun die Flüssigkeit, bis zur schwachen Syrupsconsistenz, und stellt sie zur Krystallisation an einen kühlen Ort. Die Sauerkleesäure krystallisirt in dünnen vierseitigen Säulen mit abwechselnd breiten und schmalen Seitenflächen, durch zwey Endflächen zugeschärft, oft bildet sie auch rhomboidalische Tafeln. Die Flüssigkeit wird, so lange sie noch Krystallisationsfähigkeit zeigt, evaporirt. Der nicht krystallisirbare Rückstand enthält Aepfelsäure und Essigsäure. Die Verschiedenheit der Pflanzenstoffe beruht auf den verschiedenen Verhältnissen, in welchen der Kohlenstoff, der Wasserstoff und der Sauerstoff in demselben vorhanden sind. Holz, Zucker, alle Pflanzensäuren, Oel, Harze u. s. w. werden durch den Zusammentritt dieser Stoffe gebildet. In den vegetabilischen Säuren hat der Sauerstoff jederzeit die Oberhand, und die grösere oder geringere Menge des vorhandenen Sauerstoffs, so wie die Modification des Verhältnisses von Kohlen- und Wasserstoff, liefert uns wieder eine grofse Anzahl in ihren Eigenschaften sehr verschiedener Säuren.

Wenn wir Zucker mit Salpetersäure behandeln, so verbindet sich ein Theil des Sauerstoffs dieser Säure, mit einem Theil des Kohlenstoffs in Zukker, es entsteht Kohlensäure, welche entweicht. Ein anderer Theil des Sauerstoffs tritt zu dem noch übrigen Kohlen- und Wasserstoff, und verbindet sich mit ihnen in einem Verhältnifs, welches Sauerklee-

säure hervor bringt. Ein beträchtlicher Theil des Kohlen- und Wasserstoffs aber nimmt eine ziemlich grosse Menge Sauerstoff in sich auf, woraus die Essigsäure entsteht. Die vorhandene Aepfelsäure entsteht aus einer Verbindung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs, mit einer noch geringern Menge von Sauerstoff, als in der Kleesäure vorhanden ist.

Die Salpetersäure, welche ihres Sauerstoffs bey der Bildung dieser Säure zum Theil beraubt wird, entweicht als salpeterhalbsaures Gas (nitröses Gas), daher die rothen Dämpfe (10.). Es scheint paradox, dass Theile eines und desselben Körpers, die mit einem andern in gleichförmige Berührung gebracht worden, eine ungleiche Einwirkung desselben erleiden sollen. Warum kann sich hier ein Theil Kohlen- und Wasserstoff mit dem Sauerstoff vollkommen sättigen, und Essigsäure bilden, warum kann der andere Theil des Kohlen- und Wasserstoffs, weniger Sauerstoff aufnehmen, und Sauerkleesäure bilden, und wie kann sich endlich ein sehr beträchtlicher Theil des Kohlen- und Wasserstoffs mit so wenig Sauerstoff verbunden erhalten, dass Aepfelsäure entsteht, da doch mehr Sauerstoff in der Mischung vorhanden ist? Ich erkläre mir dies aus dem Bestreben der Körper, nur in gewissen Verhältnissen mit einander in Verbindung zu treten, und dann bey der Verbindung mit andern Körpern ebenfalls ein bestimmtes Verhältnis zu befolgen. Schwerlich ist die Existenz des Körpers in der Natur möglich, welcher entstehen müsste, wenn der Kohlenstoff und Wasserstoff, in dem Verhältnis, wie sie im Zucker vorhan-

den ſind, völlig mit Sauerſtoff geſättigt würden. Wir würden ihn ja ſonſt bey der Operation erhalten. Beide Stoffe müſſen daher, ehe ſie mit Sauerſtoff in Verbindung gehen können, ihre gegenſeitigen Verhältniſſe abändern, und dieſe modificirten Verhältniſſe verhalten ſich auch in ſo fern different, als ſie vermögend iſt, gröſsere oder kleinere Quantitäten Sauerſtoff in ſich aufzunehmen. Das paradoxe verliert ſich daher, wenn man bedenkt, daſs auf dem ungleichen Verbindungsvermögen, dieſer quantitativ verſchiedenen Stoffe, die Verbindungsmöglichkeit des Sauerſtoffs mit demſelben beruht.

Die, die Sauerkleeſäure charakteriſirende, Eigenſchaft iſt, daſs ſie in der Verwandtſchaft zur Kalkerde allen Säuren, auch der Schwefelſäure vorſteht. Sie iſt daher mit Nutzen als Reagens auf dieſe Erde anzuwenden, da ſie mit derſelben einen ſchwer auflöslichen Niederſchlag bildet.

Die durch Behandlung des Zuckers mit Salpeterſäure erhaltene Sauerkleeſäure iſt mehrentheils ſehr rein, und kann höchſtens etwas anhängende Aepfelſäure, Eſſigſäure, oder Salpeterſäure enthalten, welche durch Abſpülen der Kryſtalle, mit ſehr wenig kaltem Waſſer und Trocknen zwiſchen Löſchpapier, wegzubringen ſind. Die aus dem Kleeſalz ausgeſchiedene Säure hingegen enthält mehrentheils Schwefelſäure, und dieſe zeigt ſich am beſten durch Zuſatz von ſalpeterſaurer Baryterde. Ein Niederſchlag wird hier auf jeden Fall entſtehen, da auch die Sauerkleeſäure einen ſchwer auflöslichen Niederſchlag mit der Baryterde bildet, dieſer läſst

ſich aber durch etwas zugeſetzte Salpeterſäure oder Salzſäure wieder auflöſen, da hingegen der durch vorhandene Schwefelſäure bewirkte Niederſchlag unaufgelöſet bleibt.

Syſtem. Handbuch der geſammten Chemie von F. A. C. Gren, 2ter Theil, § 1081—1105.

Pharmacologie von eben demſelben, 1800. 2ten Theils, 2ter Band, S. 13.

Syſtem. Grundriſs der allg. Experimentalchemie von D. S. F. Hermbſtädt, 2te Auflage, 2ter Band.

13) *Acidum phosphoricum. Acidum phosphori.* (Phosphorſäure.)

Die Phosphorſäure kann auf ſehr verſchiedenen Wegen erhalten werden. Ich führe zuerſt diejenigen Methoden an, durch welche wir dieſelbe im reinſten Zuſtande und bey dem jetzigen eben nicht ſehr hohen Preiſe des Phosphors auch am vortheilhafteſten erhalten, da hier keine koſtbare Reinigung derſelben nothwendig iſt.

Ein Theil reiner Phosphor wird in einer gläſernen Retorte mit 12 Theilen verdünnter Salpeterſäure (11.) übergoſſen. Die Retorte wird in ein Sandbad gelegt, mit einer leicht angelegten Vorlage verſehen, und bey mäſsigem Feuer alle Flüſſigkeit über deſtillirt. Es entwickelt ſich dabey ſalpeterhalbſaures Gas (10.), von deſſen Zerſetzung durch die atmoſphäriſche Luft die ſich zeigenden rothen Dämpfe herrühren. Wegen dieſer Gasentwickelung darf die Vorlage nicht feſt lutirt werden. In der Vorlage findet ſich nach beendigter Deſtillation

tion, etwas unzerſetzte Salpeterſäure, und der Inhalt der Retorte iſt die bezweckte Phosphorſäure, welche mit heiſsem Waſſer aufgelöſt und filtrirt wird. Der Phosphor hat eine groſse Neigung, ſich mit dem Sauerſtoff zu verbinden, wodurch Phosphorſäure entſteht. Er entzieht hier der Salpeterſäure ihren Sauerſtoff zum Theil, wodurch dieſe in den Zuſtand des ſalpeterhalbſauren Gaſes verſetzt wird, und entweicht. Nur die überſchüſſig angewendete Salpeterſäure wird unzerſetzt überdeſtillirt, und kann bey anderweitigen Arbeiten gebraucht werden. Die auf dieſe Art erhaltene Phosphorſäure iſt ſehr rein, da ſie hier keinen Körper findet, mit welchem ſie ſich verbinden könnte. Sie corrodirt zwar das Glas, aber doch nur ſehr wenig, ſo daſs die hier mögliche Verunreinigung gar nicht in Anſchlag zu bringen iſt, wenn ſie zum mediziniſchen Gebrauch angewendet wird.

Der Phosphor zerſetzt auch die atmoſphäriſche Luft, und nimmt den Sauerſtoff derſelben in ſich. In hoher Temperatur geſchieht dies mit fühlbarer Wärme und Lichtentwickelung. Der Sauerſtoff der atmoſphäriſchen Luft trift zum Phosphor, und ſäuert denſelben. Hierdurch wird die Wärme aus dem Sauerſtoffgas, und das Licht aus dem Phosphor frey, und es entſteht Feuer. Die Produkte dieſer Operation ſind alſo Phosphorſäure und Feuer. Iſt dieſe Verbrennung des Phosphors mit Vermeidung aller Feuchtigkeit in einer oben luftdicht verſchloſſenen Glocke, welche in einer mit Queckſilber gefüllten Schale ſteht, vorgenommen

worden, ſo erſcheint die Phosphorſäure als ein weiſses trockenes Pulver, das Queckſilber ſteigt in der Glocke, worin die Verbrennung geſchah, in die Höhe, und füllt den Raum aus, welchen vorher das in der atmoſphäriſchen Luft enthaltene, durch die Verbrennung des Phosphors vernichtete, Sauerſtoffgas einnahm. Die erhaltene Phosphorſäure wiegt mehr als der vorher angewendete Phosphor, und dieſe Gewichtszunahme correſpondirt mit dem Gewichtsverluſt der in der Glocke enthaltenen Luft, welche jetzt bloſses Stickgas iſt. War die Glocke nicht mit atmoſphäriſcher Luft, ſondern mit reinem Sauerſtoffgas, gefüllt, ſo wird, wenn dieſes völlig rein, und eine hinlängliche Menge Phosphor vorhanden war, der Luftraum total vernichtet, und das Queckſilber wird die ganze Glocke ausfüllen. Wendet man ſtatt des Queckſilbers Waſſer an, ſo erhält man die Phosphorſäure nicht in concreter Geſtalt, ſondern ſie löſt ſich in dem Waſſer auf, und ertheilt dieſem die Eigenſchaften einer Säure.

Wird der Phosphor der atmoſphäriſchen Luft bey einer ſo niedern Temperatur ausgeſetzt, daſs keine ſchnelle Verbrennung möglich iſt, ſo zerſetzt er dieſelbe dennoch, nur daſs wegen dieſer langſamen Zerſetzung die Entwickelung des Lichts und der Wärme für uns nicht ſo leicht bemerkbar iſt. Nichts deſto weniger iſt dieſes doch eben ſo gut eine Verbrennung wie im vorigen Fall, wo nur wegen der ſchnellern, folglich auch häufigern, Entwikelung des Lichts und der Wärme dieſe für uns fühlbar wurden. Hierauf beruht die zweyte Bereitungsart der Phosphorſäure.

Wird eine beliebige Menge Phosphor mit der Schere zerschnitten *) und die zerschnittenen Stücke in einen Glastrichter so eingelegt, dafs sich die Röhre desselben nicht ganz verstopfen, sondern der Luft noch Durchgang verschaffen kann, wobey der Trichter auf ein Glas gestellt, und beides, um das Einfallen von Staub zu verhüten, leicht bedeckt seyn mufs, so wird man bey einer Temperatur, welche zur Entzündung des Phosphors noch nicht hinreicht (15 bis 20 Grad nach Reaumur) einen Dampf und im Dunkeln ein Leuchten wahrnehmen, der Phosphor wird schon nach 24 Stunden mit einer weifsen Rinde bedeckt und feucht seyn. Im Trichter erzeugen sich Tropfen, welche in das Glas herab fallen. Das Volumen des Phosphors nimmt ab, und endlich wird derselbe ganz verschwunden seyn. Dagegen hat sich unten im Glase eine Flüssigkeit gesammelt, welche flüssige Phosphorsäure im reinsten Zustande ist.

Das Glas mufs an einem Orte stehen, wo, im Fall auch durch eine erhöhete Temperatur der Atmosphäre eine Entzündung des Phosphors Statt finden sollte, diese Entzündung keinen weitern Schaden verursachen kann. Z. B. im Sommer in dem ungeheitzten Kamin eines Ofens, im Winter im Kel-

*) Am besten verrichtet man dieses Zerschneiden des Phosphors unter Wasser, wo keine Entzündung desselben möglich ist. Denn auch dem vorsichtigsten Arbeiter kann es widerfahren, dafs der Phosphor durch das Reiben und die natürliche Wärme der Hand, mit welcher er gehalten wird, sich entzündet, wo denn mehrentheils bey der schnellen unvermutheten Entzündung starke Beschädigungen des Arbeiters Statt finden.

ler. Eine ſchnelle Erhöhung der äuſsern Temperatur kann dieſe Entzündung leicht bewirken, und man iſt nie ganz ſicher davor.

Der Dampf, welcher ſich bey dieſer Operation um den Phosphor zeigt, iſt unvollkommene Phosphorſäure (phosphorichte Säure). Dieſe zeigt ſich auch bey der ſchnellen Verbrennung des Phosphors in der atmoſphäriſchen Luft. Sie unterſcheidet ſich von der vollkommenen Phosphorſäure hauptſächlich durch ihre Flüchtigkeit, indem ſie in Dunſtform erſcheint, da jene äuſserſt feuerbeſtändig iſt; zweytens durch ihren Knoblauchsgeruch. Die vollkommene iſt geruchlos. Da die atmoſphäriſche Luft im Durchſchnitt nur aus einem Theil Sauerſtoffluft mit drey Theilen Stickluft gemiſcht beſteht, ſo kann der Sauerſtoff, wegen ſeiner Verdünnung in der Luft, nicht mit der Schnelligkeit auf den Phosphor wirken, als wenn er wie in der reinen Sauerſtoffluft mehr concentrirt vorhanden iſt. Der Phosphor wird daher zum Theil nur unvollkommen mit Sauerſtoff geſättigt, und erſcheint als unvollkommene Säure, welche indeſs aus der Luft noch mehr Sauerſtoff in ſich nimmt, und dadurch in vollkommene Säure umgeändert wird. Ein Theil des Phosphors wird aber gleich vollkommen geſättigt, und die vollkommene Säure legt ſich bey dieſer Operation um den Phosphor in Geſtalt einer weiſsen Rinde an. Die Phosphorſäure zieht die Feuchtigkeit der Luft begierig an und zerflieſst. Die als eine Rinde um den Phosphor ſich anlegende Säure wird daher ſehr bald feucht, und endlich tropfbar

flüſſig, wo ſie denn aus dem Trichter in das unterſtehende Glas als völlig reine Phosphorſäure abflieſst. So geht denn die Verwandlung des Phosphors in Säure, und das Flüſſigwerden und Abtröpfeln derſelben ſo lange fort, bis endlich aller im Trichter befindliche Phosphor verzehrt iſt.

Den Beweis, daſs oft Verbrennungen geſchehen können, ohne daſs wir dabey Licht und Wärme bemerken, liefert dieſe Bereitung der Phosphorſäure augenſcheinlich. Es wird noch vorkommen, daſs ich die Oxydation (Verkalkung) der Metalle eine wahre Verbrennung nenne, ob wir gleich keine Flamme dabey bemerken, weil Licht und Wärme nur in ſehr geringen Mengen ausgeſchieden, und daher nicht von uns bemerkt werden können. Hierzu kommt noch, daſs die Verbrennung der Metalle mehrentheils durch äuſsere Wärme unterſtützt werden muſs. Wir können daher unmöglich die Erhöhung der Temperatur finden, welche durch die Verbrennung des Metalls ſelbſt hervorgebracht wird, da wir zu dieſer Verbrennung äuſsere Wärme anwenden müſſen. Die Erzeugung der Phosphorſäure auf dieſem Wege aber beweiſet uns, daſs wirklich Licht und Wärme entweichen können, ohne daſs ſie für uns ſo wie die Flamme eines Lichts bemerkbar wäre. Bringt man nämlich den Trichter, worin der zerſchnittene Phosphor enthalten iſt, ins Dunkle, ſo bemerken wir ein ſtarkes Leuchten. Es wird hierbey alſo wirklich Licht entwickelt, nur aber in ſo geringer Menge, daſs wir es, wenn unſere Augen ſchon von dem Tageslicht afficirt ſind, nicht bemerken können.

Stellt man die Kugel eines Thermometers zwiſchen den Phosphor, ſo wird, wenn es einige Zeit darin geſtanden hat, das Queckſilber um einige Grade ſteigen. Die Temperatur iſt alſo hier wirklich dadurch erhöht worden, daſs Wärme aus dem den Phosphor umgebenden Sauerſtoffgas der Atmoſphäre entbunden worden iſt.

Die Phosphorſäure iſt ſehr häufig in den feſten Theilen des thieriſchen Körpers vorhanden, beſonders häufig findet ſie ſich in den Knochen mit Kalkerde (auch Talkerde *H.*) verbunden, und die weifsgebrannten Knochen, aus welchen durch die Verbrennung alle verbrennlichen Theile weggeſchafft worden ſind, beſtehen blofs aus Kalkerde (nebſt Talkerde *H.*) mit Phosphorſäure und Kohlenſäure neutraliſirt. Die Phosphorſäure läſst ſich aus dieſer Verbindung durch folgende Behandlung abſcheiden. Man löſe eine beliebige Menge weifsgebrannter Knochen in Salpeterſäure auf. Um das zu ſtarke Aufſchäumen zu verhüten, mufs das Knochenpulver nur in kleinen Portionen von ungefähr einem Lothe eingetragen, und dieſes nicht eher erneuert werden, bis die vorher gehende Portion völlig aufgelöſt iſt. Man fährt mit dem Eintragen des Pulvers fort, bis die Salpeterſäure nichts mehr aufzulöſen im Stande iſt. Der geſättigten Auflöſung wird nun ſo lange mit gleichen Theilen Waſſer verdünnte Schwefelſäure zugeſetzt, als noch ein Niederſchlag erfolgt. Die Flüſſigkeit wird hierauf filtrirt. Sie beſteht jetzt aus Phosphorſäure, Salpeterſäure und Waſſer, zugleich aber ent-

hält sie noch eine Menge schwefelsaure Talk- und Kalkerde, und mit Säure übersättigte phosphorsaure Kalkerde. Sie wird in eine Retorte gebracht, und bey mäfsigem Feuer alles bis zur Trockne überdestillirt. Da die Phosphorsäure feuerbeständig ist, so bleibt sie in der Retorte, mit der ausgeschiedenen Schwefelsäure und phosphorsauren Kalkerde zurück. Die Salpetersäure aber geht rein in die Vorlage über. Von den fremden Salzen, mit welchen die Phosphorsäure jetzt noch vermischt ist, reinigt man sie dadurch, dafs man sie mit zwey Theilen ihres Gewichts destillirten Wasser übergiefst, worin sie sich auflöset, die schwefelsauren und die phosphorsauren Erden aber bleiben unaufgelöst auf dem Filtro zurück.

Bey der Auflösung der gebrannten Knochen in Salpetersäure könnte kein Aufbrausen Statt finden, wenn die Talk- und Kalkerde völlig mit Phosphorsäure gesättigt, und keine Kohlensäure vorhanden wäre. Die phosphorsaure Talk- und Kalkerde wird, ohne eine Zersetzung zu erleiden, von der Salpetersäure blofs aufgelöst, nicht so die kohlensaure Kalkerde, diese wird wirklich zersetzt, indem sich die Salpetersäure mit der Kalkerde verbindet, und hierdurch die Kohlensäure in Gasform zu entweichen nöthigt. Die Flüssigkeit enthält jetzt salpetersaure und phosphorsaure Talk- und Kalkerde in Salpetersäure aufgelöst. Setzt man ihr jetzt Schwefelsäure zu, so verbindet sich diese mit der Kalkerde zu schwefelsaurer Kalkerde (Gyps) und mit der Talkerde zu schwefelsaurer Talkerde (Bittersalz), wodurch die Sal-

peter- und Phosphorſäure ausgeſchieden wird. Ein Theil der phosphorſauren Kalkerde aber wird, wie nachher gezeigt werden ſoll, durch die Schwefelſäure nicht zerſetzt, und bleibt mit einem Antheil Gyps und dem Bitterſalze in der Flüſſigkeit aufgelöſt; durch die Deſtillation wird nun die Salpeterſäure abgeſchieden, und die Phosphorſäure bleibt nun mit dem Gyps, mit der ſchwefelſauren Talkerde und der phosphorſauren Kalkerde verunreinigt zurück. Da aber der Gyps und der phosphorſaure Kalk ſehr ſchwer auflöslich im Waſſer ſind, die Phosphorſäure nebſt dem Bitterſalz hingegen ſehr leicht aufgelöſt wird, ſo kann man die letztere durch Uebergieſsen mit wenigem deſtillirten Waſſer, und Filtration von dieſen fremden Salzen zum Theil befreyen. Doch iſt ſie niemahls rein, ſondern enthält noch einen groſsen Theil Knochenerde und gemeiniglich auch das Bitterſalz. Uebrigens iſt dieſe Methode ſo wohl der Umſtändlichkeit als auch der ſehr unrein educirten Säure wegen, jetzt, da wir beſſere kennen, nicht mehr zu empfehlen. Sie verdiente aber hier eine Stelle, und ausführliche Erklärung, da dieſs die erſte von Scheele angegebene Methode war, die Phosphorſäure aus den Knochen zu ſcheiden. Die gewöhnlichſte Methode, die Phosphorſäure aus den Knochen zu erhalten, welche auch die neue Preuſs. Pharmacopoe vorſchreibt, beſteht darin, daſs man drey Theile gepülverte weiſs gebrannte Knochen in einem kupfernen oder zinnernen Keſſel mit zwey Theilen Schwefelſäure, welche vorher mit acht bis zehn Theilen Waſſer verdünnt worden, übergieſst,

die Mifchung eine Stunde lang kochen läfst, und filtrirt, wo denn die durch diefe Bearbeitung entftandene fchwefelfaure Kalkerde (Gyps) auf dem Filtro zurück bleibt. Diefen Rückftand auf dem Filtro, welcher nach dem erften Ablaufen der Flüffigkeit noch fehr viel anklebende Phosphorfäure enthält, wäfcht man noch einigemal mit Waffer aus, und giefst das faure Waffer mit zur erften abgelaufenen Flüffigkeit, welche die aus der Knochenerde abgefchiedene Phosphorfäure, mit noch etwas aufgelöft gebliebenen Gyps, und mit Säure überfättigte phosphorfaure Kalkerde nebft fchwefelfaurer Talkerde enthält. Man dampft die Flüffigkeit bis zur Hälfte ab, und fättigt fie nach dem Erkalten mit kohlenfaurem Ammonium (21.). Es entfteht hierbey ein weifser zarter Niederfchlag, welcher kohlenfaure und phosphorfaure Kalkerde nebft kohlenfaurer Talkerde ift, diefer wird durch die Filtration der Flüffigkeit abgefchieden, welche jetzt ein reines phosphorfaures Ammonium enthält. Man dampft diefe Flüffigkeit in einem gläfernen oder porzellanenen Gefchirr bis zur Trockne ab, wobey fich die Maffe gegen Ende der Evaporation ftark aufbläht. Wenn fie ganz trocken ift, bringt man fie in eine porzellanene Kruke, oder auch in eine gewöhnliche Apothekerkruke (Büchfe) *)

*) Diefe Kruken find in mancher Rückficht oft vortheilhafter anzuwenden, als Schmelztiegel, oder Porzellangefäfse, nur dürfen fie keine Bleyglafur haben, fondern ihre innere Oberfläche mufs blofs durch in den glühenden Ofen eingeworfenes Kochfalz verglafet feyn, und diefs ift auch der gewöhnliche Fall. Zur Ausglühung kleiner Quantitäten find fie weit beffer zu brauchen, als kleine Schmelztiegel,

die in einen geräumigen Schmelztiegel geſtellt und mit Sand umſchüttet wird. Den Tiegel bringt man ins offene Feuer, und feuert Anfangs langſam, bis die in der Kruke befindliche Säure in Fluſs kommt, man erhält ſie eine halbe Stunde lang, oder überhaupt ſo lange, bis alles Ammonium verflogen iſt, ſchwach rothglühend im Fluſs, läſst ſie erkalten, und übergieſst die erhaltene glaſichte Maſſe mit drey Theilen kochenden deſtillirten Waſſer, worin ſie ſich nach einiger Zeit bald auflöſt. Die Auflöſung wird filtrirt, und ſtellt nun eine, zwar nicht chemiſch reine, aber zum mediziniſchen Gebrauch doch ſehr gut anwendbare, Phosphorſäure dar.

Es iſt ſchon erwähnt worden, daſs die Knochen aus kohlenſaurer und phosphorſaurer Kalk- und Talkerde beſtehen. Die Schwefelſäure verbindet ſich mit der Kalk- und Talkerde, wodurch die Kohlenſäure und Phosphorſäure frey werden. Erſtere entweicht in Gasgeſtalt, letztere bleibt in der Flüſſigkeit aufgelöſet. Die entſtandene ſchwefelſaure Kalkerde iſt ſehr ſchwer auflöslich im Waſſer, und fällt daher zu Boden. Doch bleibt auch in der Flüſſigkeit noch ein kleiner Antheil aufgelöſt, welchen man dadurch zum Theil ausſcheiden kann, daſs man die Flüſſigkeit eva-

weil nicht ſo leicht etwas daran hängen bleibt. Will man ſie aber in offenem Feuer brauchen, ſo müſſen ſie vorher mit einem Gemenge aus gleichen Theilen gepülverten Bolus und Sand, und den ſechſten Theil Bleyglätte beſchlagen werden. Die Anfeuerung muſs ſehr behutſam geſchehen, weil ſie leicht ſpringen. Sind ſie aber einmal in Glut, ſo halten ſie das ſtärkſte Weiſsglüheſeuer aus, und ſtehen weit beſſer als Schmelztiegel.

porirt, wo sich denn der schwer auflösliche Gyps wegen der verminderten Wassermenge ausscheidet. Bey der Evaporation scheidet sich überhaupt eine beträchtliche Menge schuppichter atlasartiger Blättchen aus, welche man bisher immer blofs für Gyps hielt, allein die Menge dieser Krystalle ist viel zu grofs, als dafs man sie dafür halten könnte, wenn man auch auf ihre äufsere Struktur keine Rücksicht nehmen wollte, da der Gyps bey weitem nicht in so grofser Menge in Wasser auflöslich ist, über dieſs scheidet sich der Gyps nicht in Blättchen, sondern in kleinen sehr dünnen Säulchen, und bey übereilter Evaporation in Pulverform aus.

Ist die Evaporation der Phosphorsäure langsam geschehen, so lassen sich die kleinen säulenförmigen Gypskrystalle sehr gut von jenen glänzenden Blättchen unterscheiden, welche, nachdem sie oft mit Wasser abgespült worden sind, immer noch einen sauren Geschmack zeigen. Die Herrn Fourcroy und Vauquelin *) haben dieses ausgeschiedene Salz näher untersucht, und gefunden, dafs es phosphorsaure Kalkerde sey, welche mit Säure übersättigt ist, und durch diesen Ueberschufs an Säure weit auflöslicher in Wasser wird, als die blofs mit Säure neutralisirte phosphorsaure Kalkerde **). Dampft man die Flüssigkeit bis zur Trockne ab, und löst dann die Phosphorsäure mit nur wenigem destillir-

*) Allgem. Journal der Chemie von D. A. N. Scherer, 2ter Band, 12tes Heft, S. 699.

**) Man sehe hierüber ein mehreres unten bey der Bereitung des Phosphors (72.).

ten Waſſer auf, wobey das ſchwer auflösliche Salz zurück bleibt, ſo kann man zwar, wie ſchon oben bey der Scheeliſchen Methode angemerkt worden, den gröſsten Theil dieſes Salzes abſcheiden, allein nie wird man die Säure ganz rein erhalten, da ſie ſelbſt ein weit kräftigeres Auflöſungsmittel, als das bloſse Waſſer, ſo wohl für dieſes ſaure Salz als für den Gyps iſt. Da aber bey jener Zerlegung allemal auch ſchwefelſaure Talkerde gebildet wird, welche leicht lösbar iſt, ſo bleibt die mit der frey gewordenen Phosphorſäure gemengt. Um die Säure alſo rein darzuſtellen, ſättigt man ſie mit kohlenſaurem Ammonium. Das Ammonium verbindet ſich hier nicht nur mit der freyen Phosphorſäure, wobey deſſen Kohlenſäure in Gasform entweicht, ſondern es ſcheidet auch die mit der Kalkerde verbundene Phosphorſäure und Schwefelſäure ab, die Kalkerde, die Talkerde und der phosphorſaure Kalk werden ausgeſchieden, erſtere beide nehmen aber zugleich die aus dem Ammonium abgeſchiedene Kohlenſäure in ſich auf, und fallen als kohlenſaure Kalkerde und kohlenſaure Talkerde in weiſser zarter Pulvergeſtalt zu Boden, ſie werden durch das Filtrum abgeſondert, und die helle durchgelaufene Flüſſigkeit beſteht nun aus phosphorſaurem und etwas wenigem ſchwefelſauren Ammonium. Dieſes phosphorſaure Ammonium wird in der Glühehitze zerſetzt, das Ammonium verflüchtigt ſich, die Phosphorſäure aber bleibt als ſehr feuerbeſtändig zurück, war ſchwefelſaures Ammonium vorhanden, ſo wird dieſes in der Hitze ebenfalls ver-

jagt, und die Phosphorſäure müſste nun völlig rein zurück bleiben, wenn ſich ihr nicht durch die Kieſel- und Thonerde, woraus das Schmelzgefäſs beſteht, neue Gelegenheit zur Verunreinigung darböte *). Sie löſt beſonders im Fluſs die Erden auf, welche ſie, auch nachdem ſie in Waſſer aufgelöſt worden, nicht leicht fallen läſst. Es iſt daher, wie ſchon bemerkt, nothwendig, daſs zur Bereitung einer völlig reinen Phosphorſäure der Phosphor ſelbſt angewendet werden muſs.

Die bis zur dicken Syrups-Conſiſtenz abgerauchte Phosphorſäure läſst ſich, auch ohne vorherige Sättigung mit Ammonium und Schmelzung, von dem Gyps und der mit Säure überſättigten phosphorſauren Kalk- und Talkerde gröſstentheils befreyen, wenn man ſie mit ſechs bis acht Theilen Alkohol vermiſcht, der Weingeiſt nimmt die Phosphorſäure auf, die erwähnten Salze aber bleiben unaufgelöſt zurück, und können durchs Filtrum abgeſchieden werden. Etwas weniges davon bleibt zwar immer noch in der Säure aufgelöſt, allein dieſe geringe Menge kann, ſo wie auch der kleine Antheil Kieſel- und Thonerde, welchen die Phosphorſäure bey Austreibung des Ammoniums durchs Schmelzen in ſich aufnimmt, in

*) Wenn das phosphorſaure Ammonium geſchmolzen wird, ſo erleidet ſolches zugleich theilweiſe eine Zerſetzung. Die Phosphorſäure ſetzt einen Theil ihres Sauerſtoffs an den Waſſerſtoff des Ammoniums ab, und es wird Phosphor gebildet, der ſich verflüchtiget. Nach meinen darüber angeſtellten Erfahrungen gehet dabey der achte Theil der Phosphorſäure als Phosphor hinweg. *H.*

medizinischer Hinsicht kaum in Betracht genommen werden.

Die Kennzeichen einer völlig reinen Phosphorsäure bestehen hauptsächlich darin, dafs sie mit ganz reinen kohlensauren Alkalien keinen Niederschlag gibt. Gibt sie diesen nur in sehr geringer Menge, so kann man sie deshalb, wenn sie zum medizinischen Gebrauch bestimmt ist, noch nicht tadeln, da sie jederzeit, wenn sie aus der Knochenerde abgeschieden wurde, bey der Austreibung des Ammoniums durchs Schmelzen, etwas Kiesel- und Thonerde aus dem Schmelzgefäfs in sich aufnimmt, sie müfste denn im Platintiegel geschmolzen worden seyn, denn auch im silbernen Tiegel geschmolzen löst sie sogar Silber auf.

Ob sie mit Schwefelsäure verunreinigt ist, zeigt eine Auflösung des essigsauren Bleyes (3.). Es entsteht ein weifser schwerer Niederschlag, welcher sich in zugesetzter Salpetersäure wieder auflösen mufs, geschieht dieses nicht vollkommen, so war Schwefelsäure vorhanden, welche mit dem Bleyoxyd einen in Salpetersäure nur wenig auflösbaren Niederschlag bildet. Doch mufs zu dieser Prüfung die reinste Salpetersäure angewendet werden, denn enthält diese selbst Schwefelsäure, so wird natürlich schwefelsaures Bley entstehen müssen, ohne dafs vielleicht der geringste Antheil von Schwefelsäure in der Phosphorsäure selbst vorhanden war.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ter Theil, 2ter Band, S. 48.

Syſtem. Handbuch der geſammten Chemie von F. A. C. Gren, Theil 2. §. 1421 — 1468.

Grundriſs der allgemeinen Experimentalchemie von D. S. F. Hermbſtädt, 2ter Band.

14) *Acidum ſuccinicum. Acidum ſuccini. Sal ſuccini. Sal ſuccini volatile.* (Bernſteinſäure, Bernſteinſalz.)

Eine beliebige Menge Bernſteinſtücke, welche von allem beygemengten Holz ſo viel als möglich befreyet ſind, bringe man entweder in eine gläſerne oder irdene beſchlagene Retorte, welche bis zwey Drittel damit angefüllt wird. Der Hals der Retorte, welcher am beſten recht weit iſt, wird mit einer Vorlage in luftdichte Verbindung gebracht, als Lutum iſt ein Gemenge von weiſsem Bolus und etwas feinem Sand anwendbar. Iſt es eine gläſerne Retorte, ſo wird ſie ins Sandbad gebracht; eine beſchlagene irdene hingegen kann ins offene Feuer gelegt werden. Die Vorlage muſs entweder tubulirt, und in dem Tubus eine unter Waſſer geleitete Röhre eingekittet ſeyn, oder es läſst ſich auch die Verrichtung mit dem gekrümmten Glasröhrchen, wie ich ſie bey der Deſtillation der rauchenden Salpeterſäure (10.) angegeben habe, anwenden. Es wird im Anfange ſehr ſchwaches Feuer gegeben, welches nur nach und nach verſtärkt werden darf. Der Bernſtein kommt nach und nach zum Schmelzen, es geht eine gelbliche Feuchtigkeit mit wenig Oel gemengt über, und in den obern Theilen der Vorlage zeigt ſich ein gelber kryſtalliniſcher Anflug; auch entwickelt ſich

während der ganzen Operation kohlenfaures Gas, und Waſſerſtoffgas. Das Feuer wird nach und nach immer mehr verſtärkt, der Bernſtein kommt endlich, nachdem er vorher ſtark aufgeſchäumt hat, in gleichförmigen Fluſs, der kryſtalliniſche ſpieſsige Anflug in der Vorlage, ſo wie in dem Retortenhalſe, vermehrt ſich beträchtlich, das Anfangs gelb übergehende Oel nimmt eine rothbraune und endlich eine ſchwarze Farbe an, wobey die Conſiſtenz deſſelben zunimmt. Das Feuer wird endlich bis zum Glühen des Kapellenbodens, wenn eine gläſerne Retorte angewendet worden iſt, verſtärkt, geſchieht die Arbeit aber in einer irdenen, ſo wird der Boden derſelben ſelbſt zum Rothglühen gebracht. Zeigt ſich bey dieſer Hitze keine aus der Retorte ſtrömende Flüſſigkeit mehr, und wird die Vorlage nicht beträchtlich erwärmt, ſo iſt die Arbeit beendigt. Man nimmt die Geräthſchaft, wenn ſie völlig erkaltet iſt, aus einander, und ſammelt das ſublimirte ſaure Salz, welches die verlangte Bernſteinſäure in unreinem Zuſtande iſt. Da das herüber gegangene Oel leicht etwas von der Säure enthalten könnte, ſo gieſst man etwas heiſses Waſſer zu der Flüſſigkeit in der Vorlage, wodurch die Säure aufgelöſt, und von dem über der wäſſerichten Flüſſigkeit ſchwimmenden Oel abgeſchieden wird. Beide Flüſſigkeiten trennt man nach dem Erkalten durch einen Scheidetrichter, die untere wäſſerichte enthält noch Bernſteinſäure aufgelöſt, ſie muſs daher, nachdem ſie vorher filtrirt worden, langſam evaporirt, und zur Kryſtalliſation befördert werden. Alle auf dieſe Art erhaltene

Säure,

Säure, ſo wohl die, welche bey der Deſtillation in concreter Geſtalt erhalten wurde, als dieſe, welche erſt aus der wäſſerichten Flüſſigkeit durch die Kryſtalliſation abgeſchieden wurde, iſt noch ſehr mit empyreumatiſchen ölichten Theilen verunreinigt, wovon ſie auf ſehr verſchiedenen Wegen gereinigt werden kann. Ich führe deren hier drey der vorzüglichſten an.

Ein Theil der erhaltenen ſchmutzigen Bernſteinſäure wird in 12 Theilen deſtillirten warmen Waſſer aufgelöſt, und hierzu wird der achte Theil des Gewichts der Bernſteinſäure gut ausgebrannte gepülverte Kohlen geſetzt. Die Flüſſigkeit wird ſo lange gekocht, bis ſie völlig farbenlos wird, hierauf filtrirt, die hell durchgelaufene Flüſſigkeit durch Evaporation zur Kryſtalliſationsfähigkeit gebracht, und an einen kühlen Ort zum Anſchieſsen hingeſtellt. Die nicht kryſtalliſirte Lauge wird von neuem evaporirt, zur Kryſtalliſation befördert, und dieſs ſo oft wiederholt, bis alle Bernſteinſäure ausgeſchieden iſt. Die Kryſtalle ſind dreyſeitige Säulen mit ſchief abgeſtutzten Endſpitzen; Herr Prof. Lowitz erhielt rhomboïdaliſche Tafeln. Die zweyte von Hermbſtädt angegebene Reinigungsmethode beſteht darin, daſs man die unreine Bernſteinſäure in einer Retorte mit zwey Theilen verdünnter Salpeterſäure übergieſst, und dieſe überdeſtillirt. Es entwickelt ſich dabey ſalpeterhalbſaures Gas, und die Bernſteinſäure bleibt völlig entfärbt in der Retorte zurück. Die Abſtraction der Salpeterſäure muſs bey gelinder Wärme geſchehen, weil ſonſt, bey unvorſichtiger

Feuerung, gegen Ende der Deſtillation, ein Theil des Salzes ſelbſt mit übergehen, und ſich mit der Salpeterſäure auflöſen würde. Dieſe Methode, die Bernſäure zu reinigen, iſt die kürzeſte und vortheilhafteſte, weil dabey kein Verluſt derſelben, welcher bey der Reinigung durch die Sublimation, oder Filtration, doch immer Statt findet, zu befürchten iſt. Verunreinigung durch Salpeterſäure kann auch nicht Statt finden, wenn die Deſtillation bis zur Trockne fortgeſetzt wird, da dieſe weit flüchtiger als die Bernſteinſäure iſt.

Endlich läſst ſich dieſe Säure auch ſehr gut durch Sublimation reinigen, wenn man ſie mit völlig kalkfreyer Thonerde*) innig verſetzt und ſo der Sublimation unterwirft. Die Thonerde entzieht der Säure ihre ölichten Theile, und dieſe ſublimirt ſich in ſehr reinem Zuſtande. Bey der Deſtillation des Bernſteins geht eine Modification ſeiner einfachen Beſtandtheile vor. Dieſe ſind, ſo weit wir ſie jetzt kennen, der Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff. Es iſt bereits bey der Betrachtung über die Sauerkleeſäure (12.) bemerkt worden, daſs es ſehr ſchwer iſt, die Urſachen aufzufinden, warum die einfachen Stoffe, in ein und derſelben Miſchung

*) Alle gewöhnliche Thonerde, der Bolus u. ſ. w., iſt immer kalkhaltig, und die Kalkerde würde einen Theil der Säure verſchlucken. Um ſich eine reine hierzu brauchbare Thonerde zu verſchaffen, ſchlage man ſie aus einer Alaunauflöſung durch Kali nieder. Die gefällte Erde wird ausgeſüſst, und in gelinder Wärme getrocknet. Durch das Trocknen bey ſtarker Hitze wird ſie zuweilen hornartig, und dann taugt ſie zur Reinigung der Bernſteinſäure nicht.

bey Einwirkung einer dritten Materie, ganz verschiedene Verbindungen in Rücksicht ihres Verhältnisses mit derselben eingehen. Dort ward die Modification durch den Sauerstoff der Salpetersäure, hier durch die Einwirkung der Wärme hervor gebracht. Eigentlich ist es bis jetzt ganz überflüssig, bestimmte Erklärungen über diese Erscheinungen geben zu wollen, da es doch nichts als blosse Vermuthungen sind, deren Aufstellung selten nützt, oft aber schadet, und zu falschen Schlüssen veranlasst. Nur dem praktischen Chemiker sind Hypothesen in so fern erlaubt, als er dieselben sich allein selbst aufstellt, und sie durch eigene Versuche entweder zu bestätigen, oder zu berichtigen sucht. Die Erscheinungen, welche wir bey der trocknen Destillation der vegetabilischen und animalischen Stoffe haben, erfordern zu ihrer Erklärung eine Reihe der mühsamsten Versuche, welche wol ein halbes Menschenleben beschäftigen können. Bis jetzt erklären wir sie durch Hypothesen. Facta, auf welche wir hier Verwandtschaftsgesetze gründen könnten, fehlen uns hierüber noch wahrhaftig ganz. Die Produkte der trocknen Destillation des Bernsteins sind: Wasser, Essigsäure (welche Scheele in dem Wasser fand), Kohlensäure, und gekohltes Wasserstoffgas; Oel, Bernsteinsäure, kohlichter Rückstand. Die Bestandtheile des Wassers sind Wasserstoff und Sauerstoff, die der Essigsäure Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; das Oel und der kohlichte Rückstand haben eben diese Bestandtheile; die Kohlensäure besteht aus Kohlenstoff und Sauerstoff, und das ge-

kohlte Waſſerſtoffgas beſteht aus Kohlenſtoff und Waſſerſtoff durch Wärme, ſo wie die Kohlenſäure, in den Gaszuſtand verſetzt. Die Beſtandtheile der Bernſteinſäure kennen wir zwar noch nicht ganz, die Erſcheinungen bey ihrer Unterſuchung laſſen uns aber ebenfalls den Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff vermuthen. Wir haben alſo hier drey einfache Stoffe, welche vorher einen einzigen homogenen Körper, den Bernſtein, bildeten, und durch die Einwirkung der Wärme ſieben ganz von einander verſchiedene Körper hervor brachten. Welchen Geſetzen der Anziehung ſie dabey folgten, iſt uns unbekannt, wir können bloſs vermuthen, daſs ſie ihr gegenſeitiges Verhältniſs aufhoben, und hierdurch dieſe neuen Körper entſtanden ſind.

Die mehreſten vegetabiliſchen Säuren werden durch die Salpeterſäure verändert, die Bernſteinſäure aber nicht. Daher iſt die Salpeterſäure auch zur Reinigung derſelben anwendbar, indem ihr Sauerſtoff bloſs auf die der Bernſteinſäure anhängenden Oeltheilchen wirkt, mit dem Kohlenſtoff derſelben Kohlenſäure, mit dem Waſſerſtoff Waſſer bildet, beide entweichen, der Theil der Salpeterſäure, welcher eines Theils ſeines Sauerſtoffs beraubt worden iſt, entweicht als ſalpeterhalbſaures Gas (10.) zugleich mit, und die unzerſetzte Salpeterſäure wird überdeſtillirt.

Die Bernſteinſäure iſt in kaltem Waſſer ziemlich ſchwer auflöslich, und erfordert davon 24 bis 30 Theile, vom kochenden hingegen bedarf ſie nur 3 Theile. Sie kann daher, indem man ſie in kochen-

dem Waſſer auflöſt, und erkalten läſst, ſehr leicht zur Kryſtallform gebracht werden. Die Kryſtalle ſind an der Luft beſtändig, ohne zu verwittern und zu zerflieſsen. Gewöhnlich wird dieſe Säure fabrikmäſsig in Groſsem bereitet, wo ſie dann wegen ihrer Koſtbarkeit (indem das Pfund Bernſtein im Durchſchnitt fünf bis ſechs Quentchen Säure liefert) mancherley Verfälſchungen unterworfen iſt. Eine der gewöhnlichſten iſt der Zuſatz von Weinſteinſäure, oder oft wol gar bloſs dieſe mit etwas Bernſteinöl angerieben, um ihr den Geruch und das Anſehen des unreinen Bernſteinſalzes zu geben. Uebrigens kömmt ſie auch mit Weinſtein, Zucker, Küchenſalz, Salmiak, Hirſchhornſalz, Sauerkleeſäure oder auch Schwefelſäure verfälſcht vor. Zur Erforſchung ihrer Reinheit dienen folgende Mittel.

Reine Bernſteinſäure verflüchtigt ſich von einem über glühende Kohlen erhitzten ſilbernen Löffel gänzlich. Enthält ſie Weinſtein, Weinſteinſäure oder Zucker, ſo bleibt eine ſchwammichte Kohle zurück, welche, im Fall Weinſtein vorhanden war, Kali enthält. War aber Weinſteinſäure oder Zucker gegenwärtig, ſo iſt der Rückſtand bloſse Kohle. Iſt Küchenſalz vorhanden, ſo bleibet dieſes ebenfalls im Löffel zurück. Der Salmiak entdeckt ſich, wenn die verdächtige Bernſteinſäure mit gebranntem Kalk, oder ätzendem Alkali, angerieben wird. Die Salzſäure des Salmiak verbindet ſich mit der Kalkerde, oder dem Alkali, wodurch das Ammonium frey wird, und ſich durch den Geruch zu erkennen gibt.

Das Hirſchhornſalz (22.), wenn es im Ueberſchuſs vorhanden iſt, gibt ſich zu erkennen, wenn die Bernſteinſäure mit irgend einer andern Säure übergoſſen wird. Das freye Ammonium verbindet ſich mit der Säure, und die Kohlenſäure wird daraus entbunden und entweicht unter Aufbrauſen, welches die Verfälſchung beweiſet. War aber die Bernſteinſäure nicht völlig damit geſättigt, oder war das Hirſchhornſalz wenigſtens nicht im Ueberſchuſs vorhanden, ſo kann man es ebenfalls durch Anreiben mit gebranntem Kalk finden, welcher ſich mit der Bernſteinſäure verbindet, wodurch das Ammonium frey wird, und ſich durch den Geruch zu erkennen gibt. Die Sauerkleeſäure (12.) zeigt ſich, wenn etwas ſchwefelſaure Kalkerde (Gyps) in kochendem Waſſer aufgelöſt und filtrirt wird. Die reine Bernſteinſäure bringt darin keinen Niederſchlag hervor, war aber Sauerkleeſäure zugegen, ſo entſteht allmählich ein Niederſchlag. Denn die Sauerkleeſäure entzieht der Schwefelſäure die Kalkerde, und bildet mit dieſer einen unauflöslichen Niederſchlag.

Die Schwefelſäure entdeckt ſich, wenn in eine Auflöſung der Bernſteinſäure etwas eſſigſaures Bley (3.) gebracht wird. Die Bernſteinſäure bildet mit dem Bleyoxyd einen Niederſchlag, welcher durch einen Zuſatz von Salpeterſäure wieder aufgelöſt wird. War aber Schwefelſäure vorhanden, ſo bildet dieſe das unauflösliche ſchwefelſaure Bley, welches durch Salpeterſäure nicht aufgelöſt wird. Ein bleibender Niederſchlag beym Zuſatz der Salpeterſäure zeigt alſo Schwefelſäure an. Die reine Bern-

ſteinſäure iſt im Weingeiſt völlig auflöslich; ihre Güte kann daher auch auf dieſem Wege, doch nicht mit völliger Gewiſsheit, beſtimmt werden, denn der Zucker und die Schwefelſäure verbinden ſich auch mit dem Weingeiſt.

Lehrbuch der Apothekerkunſt von L. G. Hagen, 1792. Sect. 2. §. 332—334.

Verbeſſerungen pharm. chemiſcher Operationen von D. J. F. A. Göttling S. 262. 1789.

Hermbſtädts Grundriſs der allgem. Experimentalpharm. Iſter Theil, 2te Auflage.

Deſſen Grundriſs der allgem. Experimentalchemie. 2te Auflage, 2ter Bd.

15) *Acidum ſulphuricum concentratum. Acidum ſulphuris. Acidum vitrioli concentratum. Oleum vitrioli.* (Schwefelſäure. Vitriolſäure. Vitriolöl.)

Dieſe Säure kann ſich der Apotheker nicht ſelbſt bereiten, da ſie nur im Groſsen vortheilhaft gewonnen werden kann. Es kommen davon im Handel zwey Sorten vor. Das nordhäuſer oder ſächſiſche Vitriolöl und das engliſche, welches aber auch an einigen Orten in Deutſchland, z. B. in Berlin, durch die Gebrüder Thiele, den Kriegesrath Döring, den Fabrikant Reimann, und den Fabrikant Keidel fabrikmäſsig bereitet wird. Die erſte Sorte wird aus dem kryſtalliſirten ſchwefelſauren Eiſen (34.), (Eiſenvitriol) gewonnen. *)

*) Das rauchende Vitriolöl wird auch in Schleſien bey Schreibersaue, zu Rothenburg im Magdeburgiſchen, und an mehreren andern Orten aus dem Eiſenvitriol deſtillirt. *H.*

Diese Säure ist selten wasserhell, mehrentheils braun, sie stöfst an der Luft starke weifse Nebel aus, und wird von den Färbern und andern Handwerkern, welche sie brauchen, mehr geschätzt als die englische Schwefelsäure, welche, durch Verbrennung des Schwefels mit Salpeter, in eigenen dazu eingerichteten grofsen bleyernen oder gläfernen Kasten erhalten wird. Diese Säure ist zwar oft von der nämlichen Concentration, als die nordhäuser, sie stöfst aber an der Luft keine Nebel aus, welche übrigens zu ihrer Güte und Reinigkeit in chemischer Hinsicht nichts beytragen. Beide Sorten Schwefelsäure sind aber nicht rein, die nordhäuser enthält mehrentheils Thon und Kalkerde, welche sie von der Masse der Flaschen, in welchen sie verschickt wird, auflöst. Zweytens ist sie oft von brauner, oft auch schwarzer Farbe, deren Ursache nachher angegeben werden soll. Die aus dem Schwefel erhaltene Säure ist aber noch weit mehr verunreinigt, denn da sie in bleyernen Kasten verfertigt wird, so ist sie mehrentheils bleyhaltig. Gewöhnlich wird auch nicht der reinste Salpeter dabey angewendet, mehrentheils ist dieser kochsalzhaltig. Bey der Bearbeitung wird die Salzsäure von der Schwefelsäure ausgeschieden, und geht mit der übrigen entstandenen Schwefelsäure in Verbindung, in welcher sich auch oft noch unzersetzte Salpetersäure findet. Beide Sorten dürfen daher weder zum innerlichen Gebrauch, noch zur Bereitung anderer Arzeneymittel, in diesem unreinen Zustande angewendet werden. Sie können auf keine andere Art, als durch die Destillation, gereinigt werden.

Die Deſtillation der Schwefelſäure erfordert eigene Handgriffe, wenn ſie gut von Statten gehen ſoll. Sie darf nicht in groſsen Quantitäten, und höchſtens mit 8 bis 12 Unzen Säure, vorgenommen werden. Deſtillirt man mehr auf einmal, ſo hat man das Zerſpringen der Retorte zu befürchten. Die Beſchaffenheit der Retorte iſt nicht gleichgültig; ſie muſs einen aus der Kugel ſelbſt gleichförmig und ohne Abſatz verlängerten weiten Hals haben, denn wenn der untere Theil des an die Kugel anſtoſsenden Halſes eine Kante bildet, ſo iſt das Zerſpringen der Retorte faſt unausbleiblich, die längliche Kugel der Retorte darf höchſtens 16 bis 20 Unzen Waſſer halten. Die Retorte wird ſo in eine Sandkapelle eingelegt, daſs der Hals ſich ſehr tief neigt, damit die Dämpfe leichter in die ohne Lutum angelegte Vorlage herab ſinken, und ſich da verdicken können. Man gibt im Anfange der Arbeit nur ganz ſchwaches Feuer. Iſt die aus dem Eiſenvitriol erhaltene dampfende Säure angewendet worden, ſo zeigen ſich ſchon bey ſehr gelinder Erhitzung weiſse erſtickende Dämpfe, welche ſich in der Vorlage verdicken, und bey kalter Temperatur zu concreten kryſtalliniſchen Maſſen in franzen- oder büſchelförmiger Geſtalt anſchieſsen. Wenn bey dieſer gelinden Wärme nichts mehr übergeht, wechſelt man die Vorlage mit einer andern, welches bey der Reinigung der aus dem Schwefel erhaltenen Säure nicht nothwendig iſt, weil dieſe nichts von jenem rauchenden Weſen enthält, auch kann bey ihrer Deſtillation das Feuer gleich Anfangs nach und nach verſtärkt werden. Man erhitzt nun

die Schwefelsäure bis zum Kochen, wozu ein ziemlich starker Feuergrad nothwendig ist. War sie vorher vielleicht braun oder schwarz gefärbt, so wird man schon bey diesem Aufkochen bemerken, dafs sie sich in der Retorte entfärbt. Man erhält das Feuer immer so, dafs die Säure in mäfsigem Aufwallen bleibt. Sie geht in dicken sehr heifsen Dämpfen über, welche auch der Vorlage eine sehr hohe Temperatur mittheilen, doch hat man deshalb keine Verflüchtigung der Säure zu befürchten, weil diese dazu eine weit höhere Temperatur, als die der Vorlage, erfordert. Die zuerst übergegangene Flüssigkeit setzt man, wenn sie etwa zwey Loth beträgt, bey Seite. Wenn die Schwefelsäure Salpeter oder Salzsäure enthielt, so verflüchtigen sich diese zuerst, und werden sich in der zuerst übergegangenen Flüssigkeit finden. Die übrige Säure wird nun bis zur Trockne überdestillirt, sie ist völlig wasserhell und klar. Enthielt sie Bleyoxyd, so wird sich in der Retorte schwefelsaures Bleyoxyd finden, war sie aber durch Thon- und Kalkerde verunreinigt, so werden diese Erden mit Schwefelsäure verbunden in der Retorte zurück bleiben. Diese erhaltene völlig reine Schwefelsäure mufs in Gläsern mit eingeriebenen Stöpseln aufbewahrt werden.

Die Schwefelsäure besteht aus Schwefel und Sauerstoff *). In ihrem reinsten Zustande ist

*) In hundert Theilen völlig trockner wasserfreyer Schwefelsäure sind (nach Klaproths Bestimmung) 42,3 säurefähiges Substrat, und 57,7 Sauerstoff vorhanden. Hundert Theile liquide Schwefelsäure, von 1,850 specifikem Gewicht, sind

ſie weiſs und waſſerhell; ſie erſcheint aber ſehr leicht dunkel gefärbt, wenn brennbare Körper, z. B. Kork, Wachs, Papier, Staub u. ſ. w., mit ihr in Berührung kommen. Dieſe Körper entziehen ihr einen Theil ihres Sauerſtoffs, wodurch unvollkommene Schwefelſäure entſteht; zugleich wird aber ein Theil Kohlenſtoff aus dieſen Körpern ſelbſt abgeſchieden, welcher die Säure dunkel färbt. Erhitzt man dieſe dunkel gefärbte Säure bis zum Kochen, ſo entzieht ihr der vorhandene Kohlenſtoff einen Theil ihres Sauerſtoffs, wodurch Kohlenſäure und unvollkommene Schwefelſäure (ſchwefelichte Säure) entſteht, beide entweichen in Gasgeſtalt und die Säure bleibt entfärbt zurück. Sie iſt aber deſshalb immer noch nicht rein, da ſie noch die ihr beygemiſchten ſchon erwähnten fremden Salze enthält, von welchen ſie nur durch die Deſtillation befreyet werden kann.

Die Natur des rauchenden Weſens, welches ſich im Anfange der Deſtillation bey der aus dem Eiſenvitriol durch die Hitze ausgetriebenen Säure zeigt, iſt bis jetzt noch nicht völlig dargethan. Einige halten dieſen Dampf für unvollkommene Schwefelſäure, andere hingegen für eine mit Wärmeſtoff überladene vollkommene Säure. Sie ſcheint bey der Deſtillation der Schwefelſäure aus dem Eiſenvitriol ganz zuletzt überzugehen, denn wenn die Deſtillation vor der Beendigung unterbrochen wird, ſo iſt die Säure nicht rauchend. Mit Recht könnte man ſie wol aus dem Grunde für eine unvollkommene Schwefel-

aber aus 74,4 trockner Säure, und 25,6 Waſſer zuſammen geſetzt. *H.*

säure halten, weil das Eisenoxyd, welches bey der Destillation in der Retorte zurück bleibt, sich im höchsten Grade der vollkommenen Oxydation befindet, da dasselbe doch in krystallisirten Eisenvitriol nur unvollkommen oxydirt ist. Vermuthlich entzieht das Eisenoxyd der Schwefelsäure einen Theil ihres Sauerstoffs, wodurch dasselbe in den Zustand der vollkommenen Oxydation übergeht, derjenige Theil der Schwefelsäure aber, welcher eines Theils seines Sauerstoffs beraubt worden ist, erscheint in diesem unvollkommenen Zustande. Doch unterscheidet sich diese Materie sehr von der schwefelichten Säure, welche wir bey der Behandlung brennbarer Stoffe mit Schwefelsäure, und bey der Verbrennung des Schwefels in atmosphärischer Luft, erhalten. Diese erscheint immer in Gasform, sie hat einen sehr stechenden Geruch, und wird vom Wasser nur sparsam eingesogen. Jene hingegen krystallisirt sich in der Kälte, und ist mit dem Wasser sehr leicht mischbar. Die in der Kälte angeschossenen Krystalle stossen bey Eröffnung des Gefäses, worin sie enthalten sind, sehr häufige saure erstickende schwere Dämpfe aus. Wird in das Glas, worin sie enthalten sind, schnell etwas Wasser gegossen (welches aber mit vieler Vorsicht geschehen muss), so entsteht eine ausserordentlich starke Erhitzung, die oft mit einem Lichtschein begleitet ist, und das Glas zerspringt mehrentheils. Fourcroy hält diesen Zustand der Schwefelsäure für eine Verbindung der schwefelichten Säure, mit der vollkommenen Schwefelsäure.

Die Güte der Schwefelfäure beſteht erſtlich in ihrer ſtarken Concentration, zweytens darf ſie keine Erden oder Metalloxyde enthalten. Die Stärke der Schwefelfäure findet man am leichteſten durch Unterſuchung des ſpecifiſchen Gewichts derſelben. Eine gute concentrirte Schwefelfäure verhält ſich zum Waſſer mehrentheils zwiſchen 1,800 bis 1,900 zu 1000; das heiſst, ein Glas, welches genau 1000 Theile Waſſer enthält, mufs von der concentrirten Schwefelfäure, 1800 bis 1900 Theile faſſen können.

Die Salzfäure findet man, wenn man in, mit ungefähr 8 Theilen deſtillirtem Waſſer, verdünnte Schwefelfäure, eine Auflöſung des ſchwefelfauren Silbers (11.) bringt; entſteht ein wolkichter Niederſchlag, ſo rührt er von Salzfäure her; welche wegen ihrer nähern Verwandtſchaft zum Silber, dieſes der Schwefelfäure entzieht, und ſalzfaures Silber bildet.

Wird eine verdünnte Schwefelfäure mit völlig reinem kohlenſauren Kali oder Natrum geſättigt, ſo darf kein Niederſchlag entſtehen, weil ſie ſonſt entweder Metalloxyde als Bleyoxyd und Eiſenoxyd, oder Erden beygemiſcht enthielt. Welches von beiden der Fall ſey, findet man, wenn man der geſättigten Auflöſung von neuem etwas Salpeterſäure zuſetzt. Löſt ſich der Niederſchlag vollkommen wieder auf, ſo war kein Bley vorhanden, weil dieſes als ſchwefelfaures Bley unaufgelöſt bleiben wird. Um zu erfahren, ob der aufgelöſte Niederſchlag Eiſen enthält, ſetze man etwas Blutlauge *) zu. Entſteht kein Niederſchlag, ſo war der zuerſt durch Sättigung der

*) Man ſehe die Reinigung der Salzſäure nach. (8.)

Säure mit einem Alkali hervor gebrachte Niederschlag blofs Kalkerde oder Thonerde. Entsteht ein blauer Niederschlag, so beweiset diefs die Gegenwart des Eisens. Ein brauner zeigt Kupfergehalt, und ein milchweifser Niederschlag gibt das in sehr geringer Menge auflösliche schwefelsaure Bley zu erkennen. Doch darf nicht mehr Säure zugesetzt werden, als zur Auflösung des durch das Alkali bewirkten Niederschlags erforderlich ist; ist die Säure im Ueberschufs vorhanden, so scheidet sie das jederzeit in der Blutlauge enthaltene Eisen ab, welches nun mit der Blausäure zu Boden fällt, und falsche Resultate liefern wird.

Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, Theil 1. §. 453—467.

Pharmacologie, von eben demselben, 2ten Theils 2ter Band, S. 34.

Systeм. Grundrifs der allgem. Experimentalchemie von D. S. F. Hermbstädt, 2te Auflage, 2ter Band, S. 71. etc.

16) *Acidum sulphuricum dilutum, Spiritus Vitrioli.* (Verdünnte Schwefelsäure. Vitriolspiritus.)

Diefs ist blofs mit destillirtem Wasser verdünnte Schwefelsäure. Das Verhältnifs des Wassers gegen die Säure ist in den Dispensatorien sehr verschieden angegeben. Die neue Preufs. Pharmacopoe schreibt fünf Theile Wasser auf einen Theil gereinigte Schwefelsäure (15.) vor. Dafs hierzu gereinigte Schwefelsäure angewendet wird, ist sehr billig, da diese verdünnte Säure häufig innerlich gebraucht wird. Die Mischung der Schwefelsäure

mit dem Waſſer iſt mit ſehr ſtarker Erhitzung verbunden, welche oft die Temperatur des kochenden Waſſers erreicht. Das Waſſer darf nicht zur Schwefelſäure, ſondern die Schwefelſäure muſs zum Waſſer in ſehr kleinen Portionen getragen werden, um die zu ſtarke Erhitzung zu vermeiden. Würde die Säure ſchnell und wol gar auf einmal zum Waſſer gegoſſen, ſo würde das Umherſpritzen der Flüſſigkeit dem Arbeiter ſehr nachtheilig werden. Von Zeit zu Zeit wird das Gefäſs, worin die Miſchung geſchieht, ſtark bewegt, um die entbundene Wärme gleichförmig zu vertheilen, weil durch die ungleiche Erhitzung das Gefäſs leicht ſpringen kann. Die verdünnte Schwefelſäure muſs in gläſernen Gefäſsen aufbewahrt werden, weil ſie aus den irdenen leicht Thonerde in ſich aufnimmt. Die Erhitzung, welche bey der Vermiſchung der concentrirten Schwefelſäure mit dem Waſſer entſteht, läſst ſich folgendermaſsen erklären. Alle concentrirte Säuren haben eine groſse Menge unmerkbare Wärme *) gebunden.

*) Unmerkbare Wärme nennen wir den Zuſtand der Wärme, wenn ſie mit einem Körper ſo innig verbunden iſt, daſs wir ihr Daſeyn, ohne Zerſetzung dieſes Körpers, nicht wahrnehmen können. Ein glühendes Eiſen beurtheilen wir in ſo fern als warm, als ſich die ihm adhärirende Wärme uns ſelbſt mittheilt. Dieſs nennen wir freye Wärme. Aber Eis, welches die Temperatur ° R. hat, ſchmelzt, wenn es freye Wärme in ſich aufzunehmen Gelegenheit hat, und während des Schmelzens wird das ſchon entſtandene Waſſer immer noch die Temperatur ° haben, es hat alſo Wärme gebunden, dieſe gebundene Wärme iſt für uns unmerkbar geworden, und wir können dieſe Wärme aus dem Waſſer nicht anders abſcheiden, und ſie zur für uns fühlbaren Wärme machen, als

Bey der Vermiſchung mit Waſſer ſind dieſe Säuren nicht vermögend, alle Wärme in gebundenem Zuſtande zu erhalten. Die Schwefelſäure verliert einen Theil ihres Wärmeſtoffs, bey der Vermiſchung mit Waſſer, dieſer wird nun als freye Wärme für uns bemerkbar. Es iſt bekannt, daſs die Wärme die Körper ausdehnt, die Dichtigkeit der Schwefelſäure, mit der Dichtigkeit des Waſſers addirt, iſt vor der Miſchung beider gröſser, als ſie nach der Vermiſchung derſelben, wenn die Flüſſigkeit erkaltet iſt, befunden wird. Dieſs rührt daher, weil die Schwefelſäure jetzt, da ſie eine groſse Menge Wärme verloren hat, ſich nicht mehr in dem Grade der Ausdehnung befinden kann, als vorher, wo die gröſsere Quantität ihrer unmerkbaren Wärme ihr auch keinen höhern Grad der Ausdehnung verſchaffte.

(Man ſehe die unter voriger Nummer angeführten Schriften.)

17) *Acidum tartaricum. Acidum tartari. Sal eſſentiale tartari.* (Weinſteinſäure, weſentliches ſaures Weinſteinſalz.)

In einem zinnernen Keſſel koche man 2 Theile geſtoſsene, und von allen gelben Farbetheilen befreyete,

wenn wir daſſelbe durch Kälte wieder in Eis verwandeln. Daſs bey dem Gefrieren des Waſſers wirklich Wärme entbunden und für uns fühlbar wird, lehren mehrere Verſuche, deren Beſchreibung mich hier zu weit führen würde. Man ſehe D. S. F. Hermbſtädts ſyſtematiſchen Grundriſs der allgem. Experimentalchemie, Bd. I. 1800. vierter Abſchnitt. Wärmezeugender Stoff.

freyte Kreide, mit 8 bis 10 Theilen ihres Gewichts Waſſer, eine halbe Stunde lang. Statt der Kreide kann man auch noch vortheilhafter gepülverte Auſterſchalen anwenden, welche eben ſo behandelt werden. Man gieſse das Waſſer ab, und waſche den Bodenſatz noch einige Male mit kaltem Waſſer aus. Dieſes abgeſchlämmte Kreiden- oder Auſterſchalenpulver wird mit 6 Theilen ſeines Gewichts Waſſer übergoſſen, und in dem zinnernen Keſſel zum Kochen gebracht. Man trägt nun fein gepülverten gereinigten Weinſtein (*Cryſtallus tartari*) in kleinen Portionen von etwa 2 bis 3 Unzen, um das zu ſtarke Aufſchäumen zu vermeiden, hinzu, und ſetzt dieſs ſo lange fort, bis eine neue hinzu geſetzte kleine Portion kein Aufbrauſen mehr bewirkt. Auf 2 Theile Kreide werden gewöhnlich 7 Theile gereinigter Weinſtein erfordert. In der Flüſſigkeit iſt ein ſehr ſchwer auflöslicher Bodenſatz entſtanden, welcher aus Kalkerde und Weinſteinſäure beſteht, erführt den Namen weinſteinſaure Kalkerde, Weinſteinſelenit (*Calx tartarica*). Die überſtehende Flüſſigkeit enthält eine neutraliſirte Verbindung des Kali mit der Weinſteinſäure, oder das weinſteinſaure Kali (58.) (*Kali tartaricum*). Man gieſst die Flüſſigkeit von dem Bodenſatze ab, und kocht ſie, nachdem ſie filtrirt worden, bis zur Trockne ein, wo ſie denn das noch zu beſchreibende weinſteinſaure Kali liefert. Die weinſteinſaure Kalkerde wird ſehr oft mit kaltem Waſſer ausgewaſchen; wegen ihrer Schwere ſinkt ſie ſehr leicht zu Boden, wodurch dieſes Abwaſchen erleichtert

wird. Es muſs ſo oft wiederholt werden, bis das abgegoſſene Waſſer völlig geſchmacklos iſt. Nach dem Abgieſsen der erſten Lauge zeigt ſich auf der Oberfläche des Bodenſatzes ein ſchmutziger Ueberzug, welcher leichter als der Bodenſatz ſelbſt iſt, man kann ihn daher auch ſehr bequem, durch bloſses Abſpülen von dem weiſsen Bodenſatze abſondern, und dieſs iſt nothwendig, wenn man eine reine weiſse Weinſteinſäure erhalten will. Man bringe jetzt dieſe von allen fremdartigen Salztheilen gereinigte weinſteinſaure Kalkerde, je nach dem man ſie in gröſserer oder geringerer Quantität bereitet hat, entweder in einen geräumigen gläſernen Kolben, oder in einen groſsen irdenen unglaſurten Topf, worin ſie mit 4 bis 6 Theilen Waſſer gemiſcht wird. Hierauf ſetze man ſo viel concentrirte Schwefelſäure zu, als man vorher Kreide oder Auſterſchalenpulver angewendet hat. Die hierbey entſtehende Erhitzung wirkt zur Zerſetzung der weinſteinſauren Kalkerde mit, und es iſt dann bloſs nöthig, die Miſchung 24 bis 30 Stunden, an einem warmen Ort, unter öfterem Umrühren ſtehen zu laſſen. Allenfalls kann man ſie auch im Sandbade digeriren, aber es iſt hierbey faſt beſtändiges Umrühren nothwendig, weil bey einer Hitze, welche den Kochpunkt des Waſſers erreicht, der die Flüſſigkeit verdickende Niederſchlag leicht ein ſo ſtarkes Spritzen bewirkt, daſs das Gefäſs ſpringen kann. Will man die Miſchung alſo digeriren, ſo muſs dieſs bey gelinder Wärme und öfterem Umrühren geſchehen. Man bringe nach dieſer Zeit die dickliche Flüſſigkeit auf

ein leinenes Colatorium, den nach dem Ablaufen der Flüſſigkeit auf dem Colatorio zurück bleibenden Niederſchlag, welcher jetzt ſchwefelſaure Kalkerde (Gyps) iſt, bringe man in einen dichten leinenen Beutel, und preſſe dieſen zwiſchen zwey reinlichen hölzernen Brettern ſehr ſtark. Die ſo wohl vom Colatorio abgelaufene Flüſſigkeit, als diejenige, welche hier durchs Auspreſſen erhalten worden iſt, enthält die Weinſteinſäure. Der im Beutel rückſtändige Gyps, welchem noch viel Säure anhängt, wird von neuem mit etwas kaltem Waſſer angerührt, auf das Colatorium gebracht, und hierauf wieder ausgepreſst. Die erhaltene Flüſſigkeit enthält die dem Gyps vorher noch angehangene Weinſteinſäure, ſie wird zur erſten gegoſſen, und alles durch Flieſspapier filtrirt. Die filtrirte Flüſſigkeit wird in gläſernen oder porzellanenen Gefäſsen langſam evaporirt. Es ſcheidet ſich eine Menge kleiner, ſpieſsichter, ſchwer auflöslicher Kryſtalle aus, welche ſchwefelſaure Kalkerde ſind, die ſich in der groſsen Menge von Flüſſigkeit aufgelöſt erhielt. Man ſondert ſie durch öfteres Abgieſsen der Flüſſigkeit ab, und nachdem dieſe bis zur ſchwachen Syrupsconſiſtenz abgedampft iſt, wird ſie an einen kalten Ort zur Kryſtalliſation der Weinſteinſäure hingeſtellt. Die Kryſtalle ſind mehrentheils ſechsſeitige Tafeln, deren zwey gegen über ſtehende Seitenflächen verlängert ſind. Will man ſie in ihrer vollkommenſten Schönheit erhalten, ſo iſt es nothwendig, die Lauge der freywilligen Verdunſtung in einem geheitzten Zimmer, oder an der Sonnenwärme zu überlaſſen, bey übereilter Evaporation

erhält man nur kleine undeutliche Kryſtalle. Auch leidet die Säure bey einer Hitze, welche die des kochenden Waſſers überſteigt, ſelbſt eine Zerſetzung, beſonders wenn die Lauge ſchon einen ziemlichen Grad der Concentration hat, ſie erſcheint dann nicht mehr ſchön weiſs, ſondern gelb. Die Entfärbung einer ſolchen Lauge und weitere Reinigung der Weinſteinſäure ſehe man weiter unten.

Die Aetiologie dieſer Operation iſt folgende. Der gereinigte Weinſtein oder die Weinſteinkryſtalle beſtehen aus Weinſteinſäure und Kali. Doch iſt das Kali mit Säure überſättigt, daher rührt auch der ſaure Geſchmack dieſes Salzes. Es iſt merkwürdig, daſs Weinſteinſäure einen ſo groſsen Hang hat, ſich mit dem Kali im Ueberſchuſs zu verbinden, und dieſes allen andern Säuren zu entziehen, da ſie hingegen, völlig mit Kali geſättigt, nicht nur ein weit auflöslicheres Salz bildet, ſondern aus dieſem Salze, durch jede Säure, derjenige Antheil Kali abgeſchieden werden kann, der das Verhältniſs, welches die Weinſteinſäure in der Verbindung mit Kali als Weinſtein befolgt, überſchreitet. Derjenige Antheil von Säure, welcher im Weinſtein in Ueberſchuſs vorhanden iſt, kann aber durch Alkalien und Erden völlig neutraliſirt werden. In einigen Fällen entſteht hierdurch ein dreyfaches Salz, welches aus Weinſteinſäure, dem ſchon in Weinſteinſäure vorhandenen Kali, und in dem dritten noch hinzu gekommenen alkaliſchen Stoffe beſteht. Hier aber bilden ſich zwey von einander abgeſonderte Salze. Die Kalkerde nimmt nämlich die in dem Weinſtein überſchüſſige

Säure in ſich auf, wodurch die Kohlenſäure frey wird, und unter Aufſchäumen entweicht. Findet alſo beym Zuſatz des Weinſteins das Aufbrauſen nicht mehr Statt, ſo iſt dieſs ein Beweis, daſs alle vorhandene Kalkerde bereits geſättigt iſt, man muſs daher gegen das Ende der Arbeit den Weinſtein nur in ſehr kleinen Portionen eintragen, und nicht eher eine neue Quantität zuſetzen, bevor nicht das durch die vorhergehende Portion bewirkte Aufbrauſen nachgelaſſen hat, um nicht zu viel von der Kalkerde unzerſetzt gebliebenen Weinſtein in die Miſchung zu bringen, welcher wegen ſeiner Schwerauflöslichkeit zum Theil mit der entſtandenen weinſteinſauren Kalkerde zugleich niederfällt, und von dieſer durch Auslaugen mit kaltem Waſſer nicht leicht weggeſchafft werden kann. Wollte man ſie hingegen, um dieſen ihren beygemiſchten Weinſtein wegzubringen, mit vielem heiſsen Waſſer auswaſchen, ſo wird dieſes auch einen nicht unbeträchtlichen Theil weinſteinſaurer Kalkerde mit auflöſen, welche dadurch verloren geht. Das zweyte Salz, welches bey dieſer Arbeit gebildet wird, iſt das völlig neutraliſirte weinſteinſaure Kali (58.) (*Kali tartaricum*). Die Kalkerde, wenn ſie mit Kohlenſäure verbunden iſt, kann nämlich nur den im Weinſtein vorhandenen prädominirenden Antheil von Säure in ſich aufnehmen. Wird dieſer hinweg genommen, ſo muſs natürlich eine neutrale Verbindung des Kali's mit der Weinſteinſäure zurück bleiben. Die Kalkerde hat zwar, wie nachher gezeigt werden ſoll, eine ſtärkere Verwandtſchaft zur Weinſteinſäure, als das Kali, und

wenn sie im reinen von Kohlensäure freyen Zustande angewendet wird, so entzieht sie auch in der That dem Kali alle Säure, und dieses bleibt im ätzenden Zustande zurück. Allein hier wird die starke Anziehung der Kalkerde zur Weinsteinsäure dadurch gemindert, dass jene Kohlensäure enthält. Die Verwandtschaft des Kali zur Weinsteinsäure ist eben so gross, als die Verwandtschaft der Kohlensäure zur Kalkerde, beide Verwandtschaftskräfte sind also in Ruhe, und es kann keine gegenseitige Zersetzung Statt finden. Das neutralisirte weinsteinsaure Kali ist im Wasser weit auflöslicher als der Weinstein selbst. Es bleibt daher in der Flüssigkeit aufgelöst, und kann, nachdem diese filtrirt, und bis zur Trockne evaporirt worden ist, sehr gut benutzt werden.

Wird die weinsteinsaure Kalkerde mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, so zeigt diese zur Kalkerde eine nähere Verwandtschaft, als die Weinsteinsäure, sie wird daher mit derselben schwefelsaure Kalkerde bilden, wodurch die Weinsteinsäure ausgeschieden wird. Letztere ist im Wasser leicht auflöslich, jene sehr schwer. Die überstehende Flüssigkeit wird also die Weinsteinsäure enthalten, und der unaufgelöste Bodensatz wird sich als schwefelsaure Kalkerde charakterisiren. Sie ist zwar sehr schwer auflöslich in Wasser, indess nimmt dieses doch den vier- bis fünfhundertsten Theil seines Gewichts von derselben auf. Die Flüssigkeit wird also nicht blos reine Weinsteinsäure, sondern auch etwas schwefelsaure Kalkerde oder Gyps aufgelöst enthalten. Der Gyps bildet überhaupt bey dieser Arbeit einen ziem-

lich lockern Niederſchlag, welcher, wenn man auch den gröſsten Theil der Flüſſigkeit durchs Colatorium abgeſchieden hat, dennoch eine beträchtliche Menge Wäſsrigkeit, folglich auch viel Weinſteinſäure, zurück hält. Will man dieſe durch öfteres Auswaſchen mit Waſſer davon bringen, ſo wird man nicht nur eine ſehr groſse Menge Gyps mit auflöſen, ſondern man hat auch wegen der zu ſtarken Verdünnung der Lauge eine längere Evaporation nöthig. Dieſer zu entgehen, iſt es wahrhaftig von dem gröſsten Vortheil, den rückſtändigen abgelaufenen Gyps noch recht ſtark auszupreſſen; die gröſste Menge der Feuchtigkeit, folglich auch der Weinſteinſäure, wird hierdurch erhalten, und man hat nunmehr nur nöthig, die den Gyps allenfalls noch anhängende Säure mit wenigem Waſſer auszuwaſchen, wobey durch nochmaliges Auspreſſen faſt alle Säure erhalten wird, und der Gyps ziemlich geſchmacklos zurück bleibt. Man braucht auch bey Anwendung dieſes Handgriffs gleich im Anfange bey der Zerſetzung der weinſteinſauren Kalkerde durch Schwefelſäure die Miſchung nicht ſehr ſtark zu verdünnen, weil durch das ſtarke Auspreſſen des Gypſes gewiſs weit mehr Säure hinweg geſchafft werden kann, als wenn die Hälfte Waſſer mehr zugeſetzt, und dieſes durch bloſses Ablaufen von dem Bodenſatz wieder geſchieden wird. Daſs aber dieſe Auspreſſung ſchlechterdings nicht in einer metallenen Preſſe geſchehen kann, verſteht ſich von ſelbſt. Den mit dem naſſen Gyps gefüllten Sack zwiſchen zwey reine Bretter gelegt, und das obere ſtark beſchwert, iſt die beſte Methode.

Die Evaporation der filtrirten Flüſſigkeit muſs, wie ſchon bemerkt iſt, ſo langſam als möglich geſchehen. Im Anfange, wenn die Flüſſigkeit noch ziemlich ſtark verdünnt iſt, hat dies nicht ſo viel auf ſich, allein gegen das Ende, wo die Menge der Weinſteinſäure, im Verhältniſs zur gegenwärtigen Flüſſigkeit, immer mehr zunimmt, iſt auch die Flüſſigkeit fähig, eine höhere Temperatur als die des kochenden Waſſers anzunehmen *), wird aber dieſe Temperatur überſchritten, ſo erleidet die Weinſteinſäure zum Theil ſchon eine Zerſetzung. Ihre Beſtandtheile, welche der Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff ſind, treten in anderen Verhältniſſen zuſammen, es erzeugt ſich aus einem Theil des Kohlenſtoffs, Waſſerſtoffs und Sauerſtoffs, Eſſigſäure und Aepfelſäure, und die Flüſſigkeit nimmt

*) Das Waſſer kann in offenen Gefäſsen auch bey der ſtärkſten äuſseren Hitze keine höhere Temperatur als 80° R. annehmen, dann verwandelt es ſich in Dämpfe. Viele Körper hingegen können, wenn ſie mit dem Waſſer verbunden ſind, eine weit höhere Temperatur annehmen. Ein kochender Zuckerſaft, eine kochende concentrirte Salzlauge, ein kochender Extract zeigen eine weit höhere Temperatur als 80° R. Sind dieſe Körper aber durch eine gröſsere Hitze als 80° zerſetzbar, ſo werden ſie auch nach beendigtem Kochen in verändertem Zuſtande erſcheinen. Ein durch ſtarkes Kochen zur erforderlichen Conſiſtenz gebrachter Extract wird brandig ſeyn. Der Extractivſtoff, welcher eine gröſsere Hitze aufzunehmen im Stande war, erlitt zugleich durch dieſe eine Zerſetzung, d. h., das Verhältniſs ſeiner Beſtandtheile gegen einander wurde modificirt, wobey er natürlich nicht mehr der Körper bleiben kann, welcher er vorher war. (Man ſehe 11 und 13 die Aetiologie der Darſtellung der Sauerklee- und Bernſteinſäure.)

eine gelbe Farbe an. Bey dieſer Evaporation ſcheidet ſich nun der aufgelöſt erhaltene Gyps, wegen der Wäſsrigkeitsverminderung, in zarten nadelförmigen Kryſtallen aus, und kann daher gröſsten Theils abgeſchieden werden. Doch ſind hauptſächlich die erſten Kryſtalliſationen der Säure auch mit Gypskryſtallen gemengt. Man befreyet ſie davon, wenn man alle erhaltene Kryſtalle von neuem in ſehr wenigem Waſſer auflöſt, wo dann der Gyps unaufgelöſt zurück bleibt. Iſt die Schwefelſäure bey der Zerſetzung der weinſteinſauren Kalkerde im Uebermaſs angewendet worden, ſo wird auch die Flüſſigkeit dieſe überſchüſſige Säure enthalten, welche bey der Kryſtalliſation der Weinſteinſäure zwar nicht in die Kryſtalle ſelbſt mit übergeht, ſich aber nicht nur äuſserlich an dieſelben hängt, ſondern auch bey der Evaporation der Flüſſigkeit eine Zerſetzung der Weinſteinſäure bewirkt. Bemerkt man daher in der von Gyps abgeſchiedenen Flüſſigkeit, durch die nachher zu erwähnenden Reagentien, einen Ueberſchuſs an Schwefelſäure, ſo kann man dieſe völlig wegſchaffen, wenn man die ganze Flüſſigkeit von neuem mit etwas weinſteinſaurer Kalkerde einige Stunden digerirt; die überſchüſſige Schwefelſäure geht hier ebenfalls mit der Kalkerde in Verbindung, und die ausgeſchiedene Weinſteinſäure geht mit in die Flüſſigkeit über. Die kryſtalliſirte Weinſteinſäure muſs eigentlich völlig weiſs ſeyn, allein die letztern Kryſtalliſationen erſcheinen immer von dunklerer Farbe. Dieſes zu verhindern, empfiehlt Herr Lowitz das Kochen der Lauge mit gut ausgeglühetem Kohlenpul-

ver, wovon er auf 30 Pfund des zur Darſtellung der Säure angewendeten Weinſteins 8 bis 10 Unzen nimmt. Die Lauge wird bis zum Kryſtalliſationspunkt damit gekocht, filtrirt, und ſoll nun völlig weiſse und reine Kryſtalliſationen liefern. Einige empfehlen, zur Entfärbung der braun gewordenen Lauge bey der weitern Evaporation, einen kleinen Zuſatz von Salpeterſäure, dieſe bewirkt auch wirklich eine Entfärbung, indem der Sauerſtoff derſelben die Verbindung desjenigen Antheils von Kohlen- und Waſſerſtoff völlig zerſtört, welche der Flüſſigkeit die Farbe ertheilt, wodurch Waſſer und Kohlenſäure entſteht, letztere entweicht mit dem entſtandenen ſalpeterhalbſauren Gas (10.).

Der Sauerſtoff der Salpeterſäure wirkt aber auch zugleich mit auf die unzerſetzte Weinſteinſäure, und verwandelt ſie zum Theil in Aepfel- und Eſſigſäure. Herr Wiegleb glaubte, die Urſache der Färbung der Lauge in dem Eiſen zu finden, welches faſt jederzeit im oxydirten Zuſtande der Kreide beygemengt iſt, und ſchlägt daher zur Zerſetzung des Weinſteins die Auſterſchalen vor, die zwar kein Eiſen, aber doch ſehr viel ſchleimige Theile enthalten, welche ebenfalls zur Färbung der Flüſſigkeit beytragen können; um dieſe abzuſondern, iſt das ſchon erwähnte Auskochen des Pulvers mit Waſſer, vor dem Zuſatz des Weinſteins, nothwendig. Befolgt man dieſes und übereilt dann die Evaporation der Lauge nicht, ſo erhält man auch in der That, ohne alle hier erwähnte Zuſätze, eine recht ſchöne Weinſteinſäure.

Es ist bereits bemerkt worden, dafs die ätzende Kalkerde fähig ist, den Weinstein vollkommen zu ersetzen. Hierauf gründet sich Herrn Blacks Methode, nach welcher man ätzenden Kalk mit gepülvertem Weinstein kocht, wobey die Kalkerde alle Weinsteinsäure in sich nimmt, und das Kali in ätzendem Zustande zurück bleibt. Diese Methode wäre sehr vortheilhaft, wenn sie nicht so viele Schwierigkeiten hätte. Setzt man nämlich zu wenig gebrannten Kalk zu, so wird nicht aller Weinstein zersetzt; ein Ueberschufs desselben hingegen würde mit der entstandenen weinsteinsauren Kalkerde zugleich niederfallen, und die zur Zersetzung der letztern angewendete Schwefelsäure würde zum Theil mit der freyen Kalkerde in Verbindung treten, wodurch ein Theil der weinsteinsauren Kalkerde unzersetzt bleiben müfste. Herr D. Hahnemann *) gibt hierzu als schickliches Verhältnifs zwey Theile gebrannten Kalk zu sieben Theilen Weinstein an, nach Bergmanns Erfahrung hingegen sollen vierzehn Theile gebrannter Kalk auf hundert Theile Weinstein das richtige Verhältnifs seyn. Diese widersprechende Resultate machen natürlich die Arbeit unsicher, und das richtige Verhältnifs müfste erst durch Versuche ausgemittelt werden. Die übrige Bearbeitung ist ganz der vorigen gleich, nur müfste das Verhältnifs der anzuwendenden Schwefelsäure ebenfalls erst noch genau bestimmt werden.

*) Man sehe dessen Apotheker-Lexicon, 2ten Theils 2te Abth. S. 413.

Noch eine andere Bereitungsart hat Hr. Schiller angegeben. Nach ihm wird ein Pfund Weinſtein in ſechs Pfund Waſſer aufgelöſt, und hierzu vier Unzen concentrirte Schwefelſäure unter ſtetem Umrühren zugeſetzt. Es kryſtalliſirt ſich, nachdem die Lauge erkaltet iſt, ſchwefelſaures Kali (*Kali ſulphuricum*) heraus, die Lauge wird nun evaporirt, wo ſich dann der gröſste Theil des entſtandenen ſchwefelſauren Kali's durch die Kryſtalliſation ausſcheidet. Die nachfolgenden Kryſtalliſationen liefern Weinſteinſäure, welche aber noch mit dem erſten Salze verunreinigt iſt, man kann ſie davon gröſsten Theils reinigen, wenn man ſie von neuem in wenigem kalten Waſſer auflöſt, wo dann das ſchwefelſaure Kali, wegen ſeiner Schwerauflöslichkeit zurück bleibt. Die auf dieſe Art erhaltene kryſtalliſirte Säure iſt mehrentheils von gelber Farbe, auch bleibt ein beträchtlicher Theil der Lauge zurück, welche nicht kryſtalliſirbar iſt.

Es iſt oben bemerkt worden, daſs die Weinſteinſäure ein ſehr ſtarkes Beſtreben zeigt, ſich mit dem Kali in den Zuſtand des Weinſteins zu verſetzen, daſs ſie daſſelbe allen andern Säuren entzieht. Bringt man in eine concentrirte Auflöſung des ſchwefelſauren Kali's etwas Weinſteinſäure, ſo entzieht dieſe der Schwefelſäure einen Theil des Kali's, und verbindet ſich damit zu Weinſtein. Bey der eben beſchriebenen Arbeit aber findet der umgekehrte Fall Statt, denn hier entzieht die Schwefelſäure der Weinſteinſäure das Kali und verbindet ſich damit zu ſchwefelſaurem Kali, die Weinſteinſäure hingegen wird aus-

geſchieden. Dieſe ſcheinbare Verwandtſchaftsanomalie läſst ſich meines Erachtens dadurch erklären, daſs hier der Weinſtein ſich völlig aufgelöſt im Waſſer befindet, wodurch der Schwefelſäure eine ſtärkere Einwirkung auf das Kali verſtattet iſt, welches vielleicht noch mehr durch die bey dieſer Miſchung nöthige Wärme der Flüſſigkeit befördert wird, da hingegen, wenn die Schwefelſäure vorher mit Kali neutraliſirt war, und Weinſteinſäure hinzu geſetzt wird, dieſe Miſchung kalt geſchehen muſs, weil der Weinſtein, wenn er ſich wirklich in dieſer Temperatur zu bilden im Stande wäre, ebenfalls aufgelöſt bleiben müſste, aber ſo ſcheidet ſich der entſtandene ſchwer auflösliche Weinſtein aus, wodurch der Schwefelſäure die Macht benommen wird, auf das unaufgelöſte Salz zu wirken. Uebrigens iſt doch dieſe Methode, die Weinſteinſäure durch Schwefelſäure abzuſcheiden, nicht jedem gelungen; ich habe ſie noch nicht verſucht. Es finden ſich aber auch hierbey auſser der Verunreinigung der Säure mit ſchwefelſaurem Kali noch mehrere Unannehmlichkeiten. Wird die Schwefelſäure bey der Zerſetzung im Ueberſchuſs angewendet, ſo wirkt der überſchüſſige Theil auf die Weinſteinſäure ſelbſt. Ein Theil Sauerſtoff der Schwefelſäure verbindet ſich mit dem Kohlen- und Waſſerſtoff der Weinſteinſäure, und verwandelt ſie zum Theil in Eſſig- und Aepfelſäure, die eines Theils ihres Sauerſtoffs beraubte Schwefelſäure entweicht nun als ſchwefelichtſaures Gas. Durch dieſe Zerſetzung der Weinſteinſäure tritt auch ein Antheil Kohlen- und Waſſerſtoff in einem

Verhältnifs zufammen, welches eine gelbe, und gegen das Ende der Evaporation eine braune Farbe hervor bringt. Die erhaltenen Kryftalle find nicht nur gelb, fondern es hängt ihnen auch etwas Aepfelfäure an, welche die Feuchtigkeit der Luft an fich zieht, wodurch die Kryftalle felbft feucht werden. Da die Weinfteinfäure in Fabriken wegen der Wohlfeilheit mehrentheils nach diefer Methode ausgefchieden wird, fo erhalten wir fie aus den Händen der Fabrikanten auch gröfsten Theils gelb und feucht. Diefe Säure zu verbeffern, und fie von der anklebenden Aepfel- und Effigfäure zu befreyen, hat Hermbftädt *) ein Mittel angegeben, welches darin befteht, dafs man die zerriebene Säure mit 4 Theilen ihres Gewichts Alkohol (80.) übergiefst, und diefen 48 Stunden unter öfterm Umfchütteln darüber ftehen läfst. Der Weingeift nimmt die Aepfel- und Effigfäure in fich auf, und die Weinfteinfäure bleibt im reinen Zuftande zurück. Durch die Deftillation kann der Alkohol wieder von der Aepfelfäure gefchieden werden. Aber nicht nur bey der Schillerfchen Methode, fondern auch bey jeder andern kann die Weinfteinfäure durch Aepfelfäure verunreinigt feyn, wenn nämlich zur Zerfetzung der weinfteinfauren Kalkerde die Schwefelfäure im Ueberfchufs angewendet, und, um die Lauge zu entfärben, bey der Evaporation Salpeterfäure zugefetzt worden ift. In beiden Fällen entfteht, wie fich aus dem fchon gefagten ergibt, Aepfel- und Effigfäure, und hier kann die

*) Man fehe Berliner Jahrbuch der Pharmacie 1798. S. 100 bis 102.

Säure ebenfalls durch Uebergiefsen mit Alkohol gereinigt werden. *)

Die Weinſteinſäure bildet mit der Kalkerde und Talkerde (*Magneſia*) ſehr ſchwer auflösliche Verbindungen. Es iſt daher ſehr zweckwidrig, den gereinigten Weinſtein oder auch die Weinſteinſäure in Verbindung mit dieſen Erden zu verordnen, die Zitronenſäure (7.) bildet mit Talkerde (Bittererde) ein leicht auflösliches Salz, und würde die Stelle der Weinſteinſäure in dieſem Fall ſehr vortheilhaft vertreten.

Die Kryſtalle einer reinen Weinſteinſäure ſind völlig weifs und trocken, ſie erleiden an der Luft keine Veränderung. Iſt ſie feucht, ſo beweiſt dieſs die Verunreinigung mit Aepfelſäure, und dann iſt auch auf vorhandene Schwefelſäure zu ſchlieſsen, wiewohl dieſe Aepfelſäure auch durch die Entfärbung der Lauge mit Salpeterſäure entſtanden ſeyn kann. In dieſem Fall zeigt die beſonders in Fabriken verfertigte Säure einen oft ſehr merklichen Geruch nach Salpeterſäure, welche ihr noch unzerſetzt anhängt. Hauptſächlich findet ſich dieſs bey der engliſchen.

*) Um alle Weinſteinſäure aus dem Weinſtein auszuſcheiden, iſt es am rathſamſten, den Weinſtein völlig mit Kali zu ſättigen, dann aber zur geſättigten Löſung deſſelben ſo lange ſalzſaure Kalkerde zu ſetzen, bis kein Niederſchlag mehr erfolgt. Hier gewinnt man weinſteinſauren Kalk und ſalzſaures Kali, welches letztere gelöſt bleibt. Der ausgewaſchne Niederſchlag vom weinſteinſauren Kalk kann nun getrocknet, und mit der Hälfte ſeines Gewichts Schwefelſäure zerlegt werden. Auf dieſem Wege gewinnt man aus jedem Pfunde Weinſtein 10 Unzen kryſtalliſirte Säure. *H.*

Die Gegenwart der Schwefelsäure findet man, durch Zusatz von etwas essigsaurem Bley, welches einen Niederschlag hervor bringen muss, der sich durch zugesetzte Salpetersäure völlig wieder auflösen lässt. Bleibt hingegen etwas unaufgelöst zurück, so beweiset dies die Gegenwart der Schwefelsäure. Die Weinsteinsäure entzieht hier der Essigsäure den Bleykalk, und bildet das schwer auflösliche weinsteinsaure Bley, welches jedoch in Salpetersäure leicht auflöslich ist. Die Schwefelsäure hingegen bildet mit dem Bleykalk einen Niederschlag, welcher durch Salpetersäure nicht wieder aufgelöst wird. Dieser Niederschlag rührt aber nicht immer von der im freyen Zustande gegenwärtigen Schwefelsäure her, sondern sie ist oft mit Kalkerde verbunden als Gyps vorhanden. Ob dies der Fall sey, zeigt sich, wenn man in eine kleine Quantität der aufgelösten Säure etwas aufgelöste Sauerkleesäure (12.) bringt, diese entzieht der Schwefelsäure die Kalkerde, und bildet mit ihr einen Niederschlag (*Calx oxalica.*).

Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 1794. Th. 2. §. 1020 — 1026.

Pharmacologie von eben demselben, 1800. 2ten Theils, 2ter Band, S. 8.

System. Grundriss der allg. Experimentalchemie von D. S. F. Hermbstädt, 2te Auflage, 2ter Band.

Verbesserungen pharm. chemischer Operationen von J. F. A. Göttling 1789. S. 268.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie, von Hermbstädt. 3ter Theil.

18) *Aether aceticus. Naphtha aceti.* (Eſſigäther.)

Der Eſſigäther kann auf verſchiedene Art gewonnen werden, indem man entweder Eſſigſäure (4.) unmittelbar mit Weingeiſt behandelt, oder letzteren mit Schwefelſäure miſcht, und mit dieſer Miſchung verſchiedene eſſigſaure Neutral- und Mittelſalze behandelt. Dieſer letztere Weg wird auch in der Vorſchrift der neuen preuſs. Pharmacopoe eingeſchlagen, mit welcher ich den Anfang mache.

Zehn Theile des beſten Alkohols (80.) werden mit 6 Theilen Schwefelſäure unter folgenden Handgriffen gemiſcht. Man ſetzt die Schwefelſäure nur in ſehr kleinen Portionen unter öfterem Umſchütteln zu, und verfährt überhaupt dabey ſo, daſs keine merkliche Erhitzung Statt findet, welches durch langſame Vermiſchung beider ſehr gut erreicht wird *). Hierauf bringe man zwölf Theile trocknes eſſig-

*) Ich miſche beides auf folgende Art, wobey ich nicht nur alle Erhitzung völlig vermeide, ſondern auch des zeitraubenden langſamen Eintragens der Säure überhoben bin. Ich wiege die Schwefelſäure zuerſt in dem Glaſe, worin die Miſchung geſchehen ſoll, ab, und laſſe dann an den Wänden des Gläſes den Alkohol langſam hinab laufen; dieſs geht ohne alle Erhitzung ab, weil der Alkohol, ſeiner ſpecifiſchen Leichtigkeit wegen, über der Schwefelſäure ſtehen bleibt. Man darf nun blofs von Zeit zu Zeit, etwa alle Viertelſtunden, das Gefäſs langſam bewegen, wobey die Vereinigung beider Flüſſigkeiten ohne alle Erhitzung ſehr gut von Statten geht. Wenn die gleichförmige Miſchung ziemlich erreicht iſt, kann die Flüſſigkeit etwas ſtärker geſchüttelt werden. Man kann auf dieſe Art 10 bis 20 Pfund Alkohol und Säure in Zeit von 8 bis 12 Stunden vereinigen. Dieſe Methode iſt von Göttling angegeben.

faures Natrum (68.), in eine Retorte, und ſchütte durch eine bis in die Wölbung der Retorte reichende Glasröhre obige Miſchung darauf. Die Retorte wird ins Sandbad gebracht, und eine Vorlage, am beſten mit eingeweichter Schweinsblaſe, luftdicht befeſtigt. Die Feuerung muſs ſehr langſam geſchehen, und nur bis zum ſchwachen Aufwallen der Flüſſigkeit erhöhet werden; ſie wird unterbrochen, wenn ungefähr zwey Drittel der Flüſſigkeit übergegangen ſind.

Die überdeſtillirte Flüſſigkeit iſt ein Gemiſch von Eſſigäther, Weingeiſt und wäſsriger Eſſigſäure. Letztere beide ſcheidet man ab, wenn man dem Deſtillat etwas aufgelöſtes ätzendes Alkali oder Kalkwaſſer zuſetzt, und es damit ſtark ſchüttelt. Das Alkali, oder (bey Anwendung des Kalkwaſſers) die Kalkerde, verſchluckt die Säure. Die Naphtha ſcheidet ſich aus, und ſchwimmt über der alkaliſchen Flüſſigkeit, dagegen geht der Weingeiſt und die ihr beygemiſchte Wäſsrigkeit gröſsten Theils mit der untern Flüſſigkeit in Verbindung. Die überſtehende Naphtha kann nun entweder durch eine Spritze abgenommen, oder die untere Flüſſigkeit durch den Scheidetrichter weggeſchafft werden. Hierbey iſt es nothwendig, ſich des ſo genannten Jungferntrichters zu bedienen, welcher oben keine ſphäriſche Halbkugel bildet, ſondern in eine kleine Oeffnung ausgeht, welche mit einem eingeſchliffenen Glas - oder Korkſtöpſel verſchloſſen werden kann. Dieſs iſt nothwendig, wenn man die Verflüchtigung eines beträchtlichen Antheils Aether vermeiden will. In Ermangelung eines ſolchen Trichters kann zwar

auch ein gewöhnlicher gläserner angewendet werden, welcher aber mit einer Glasplatte oder etwas ähnlichem bedeckt seyn muss.

Der Aether wird zwar hierdurch zum Theil von den ihm beygemischten fremden Flüssigkeiten befreyt, allein er ist selbst fähig, sich mit dem Wasser zu mischen, und zwar nimmt dieses den 7ten Theil seines Gewichts von demselben auf. Es ist daher nothwendig, bey dieser Reinigung nicht zu viel wässrichte Flüssigkeit hinzu zu bringen, und deshalb ist die Anwendung der Aetzlauge vortheilhafter, als die des Kalkwassers, denn wenn der unreine Aether sehr viele freye Säure enthält, so wird eine sehr grosse Quantität Kalkwasser erfordert, um sie zu verschlukken, wobey zugleich die grosse Menge Wässrigkeit viel Aether aufnehmen kann; da hingegen in einer kleinen Menge Wasser sehr viel ätzendes Alkali aufgelöst seyn kann, welches eine grosse Quantität der Säure zu verschlucken im Stande ist. Der oben schwimmende und auf die schon erwähnte Art abzuscheidende Aether ist aber ebenfalls noch nicht rein, er enthält immer noch Weingeist und Wasser, und kann hiervon nur durch eine sehr gelinde Destillation geschieden werden. Diese wird am besten in einem mit einem Helm versehenen Kolben verrichtet. Der Helm wird luftdicht auflutirt, und an dem Schnabel desselben wird eine Vorlage, wozu ein Medizinglas dienen kann, ebenfalls luftdicht befestigt. Die Destillation muss bey schwachem Feuer geschehen, wobey auch der Alkohol nicht übergehen kann, wegen ihrer gröfsern Flüchtigkeit geht die Naphtha in die

Vorlage über, und im Kolben findet sich als Rückstand wäfsriger Weingeist. Sollte durch die Behandlung mit Aetzlauge nicht alle freye Säure weggebracht worden seyn, so kann bey dieser Rectification etwas gebrannte Magnesie (67.) mit in den Kolben geschüttet werden, welche die Säure in sich aufnimmt.

Der Rückstand in der Retorte von der ersten Destillation besteht aus schwefelsaurem Natrum, und freyer mit Wasser vermischter Essigsäure. Giefst man hierauf von neuem zwey Drittel der vorher angewendeten Alkoholmenge, so erhält man einen sehr schönen versüfsten Essiggeist (75.), wenn man fünf Sechstel davon überdestillirt. Diese Arbeit kann oft mehrere Male wiederholt werden.

Zweyte Bereitungsart. Man mische gleiche Theile Alkohol und concentrirte Essigsäure (4.) zusammen, und lasse die Mischung einige Tage in der Retorte kalt stehen, wodurch die Vereinigung beider befördert wird. Man lege zu gleicher Zeit eine Vorlage an, und lutire sie luftdicht. Nach Verlauf einiger Tage gebe man sehr schwaches Feuer, bey welchem man ungefähr zwey Drittel der Flüssigkeit überdestillirt. Das erhaltene Destillat ist ganz dem vorigen gleich, und mufs ebenfalls auf die schon angegebene Art, durch Behandlung mit alkalischer Lauge, und gelinde Destillation, von den beygemischten fremden Flüssigkeiten befreyt werden, und erst jetzt ist der Aether als rein zu betrachten.

Dafs die Mischung einige Tage stehen soll, ehe sie destillirt wird, kann zwar auf keinen Fall schaden, allein es zeigt sich auch kein bemerkbarer Unterschied

in dem erhaltenen Deſtillat, wenn ſie ſogleich am Anfange der Deſtillation, bis zum Kochen erhitzt, der Deſtillation unterwo fen wird.

Der Rückſtand in der Retorte iſt unzerſetzte Eſſigſäure. Man kann ebenfalls noch mehrere Male zwey Drittel des vorher angewendeten Alkohols dazu bringen, und es deſtilliren, wobey man wie oben einen verſüſsten Eſſiggeiſt erhält.

Eine dritte Bereitungsart des Eſſigäthers, welche zwar unter allen die wohlfeilſte iſt, aber auch viel Behutſamkeit erfordert, iſt die von Fiedler angegebene *). Es werden vier Theile völlig trocknes eſſigſaures Bley in einer Retorte mit einer Miſchung aus 3 Theilen Alkohol und 2 Theilen Schwefelſäure übergoſſen, und nachdem die Retorte mit einer luftdicht angelegten Vorlage verſehen worden, wird bey ſehr gelindem Feuer die Deſtillation angefangen, und ſo lange fortgeſetzt, bis in der Retorte auf der entſtandenen weiſsen Maſſe, welche ſchwefelſaures Bley iſt, wenig Feuchtigkeit mehr vorhanden iſt. Das Deſtillat wird auf die gewöhnliche Art, durch Behandlung mit alkaliſcher Lauge, und ſehr gelinde Rectification gereinigt.

Wendet man bey dieſer Deſtillation eine Tubulat-Retorte an, ſo iſt für die Verunreinigung des Aethers durch Bley faſt gar nichts zu fürchten, wenn das eſſigſaure Bley durch den Tubus in die Retorte geſchüttet wird. Wird hingegen eine gewöhnliche Retorte gebraucht, in welche dieſes ſchädliche Metallſalz nur durch den Hals eingetragen werden kann, ſo iſt nicht

*) Crells chemiſche Annalen Jahr 1784. Bd. 2. S. 502.

zu vermeiden, dafs ſich etwas davon in dem Halſe der Retorte anlegt, und in dieſem Fall wird der Aether, wegen des ihm jederzeit bey der erſten Deſtillation beygemiſchten Weingeiſtes und Waſſers, auch gewiſs etwas eſſigſaures Bley aufgelöſt enthalten; dieſes aber wird nicht nur bey dem Schütteln des Deſtillats mit der alkaliſchen Lauge ſchon gröſsten Theils zerſetzt, und der Bleykalk ausgeſchieden, ſondern auch bey der Rectification des Aethers wird es gewiſs in dem Kolben zurück bleiben. Es iſt daher bey einer zweckmäſsigen Verfahrungsart hierbey keine Verunreinigung zu befürchten, wenn anders die hier gegebene Vorſchrift genau befolgt wird.

Alle hier gegebene Vorſchriften laufen darauf hinaus, dafs man den Weingeiſt mit der Eſſigſäure in möglichſt concentrirtem Zuſtande in Verbindung bringt. Bey Befolgung der erſten Vorſchrift verbindet ſich die Schwefelſäure mit dem Natrum des eſſigſauren Natrums, wodurch die Eſſigſäure ausgeſchieden, und nun mit dem vorher mit Schwefelſäure gemiſchten Weingeiſt in Verbindung tritt. Der ſalzige Rückſtand in der Retorte wird alſo in dieſem Fall ſchwefelſaures Natrum (Glauberſalz) ſeyn. Bey der zweyten Bereitungsart geſchieht dieſe Verbindung unmittelbar durchs Zuſammenmiſchen der Eſſigſäure mit dem Weingeiſt, und bey der Anwendung des eſſigſauren Bleyes. Nach der dritten Vorſchrift verbindet ſich die Schwefelſäure mit dem Bleykalk, wodurch das unauflösliche ſchwefelſaure Bley entſteht, und die freygewordene Eſſigſäure tritt ebenfalls mit dem Weingeiſt in Verbindung.

Eine Verbindung des Weingeiſtes mit der Eſſigſäure iſt aber noch kein Eſſigäther, obgleich die Miſchung beider, wenn ſie eine Zeit lang in kalter Digeſtion geſtanden hat, weder den reinen Geruch des Weingeiſtes, noch den der Eſſigſäure hat. Es ſcheint zwar wirklich bey dieſer kalten Digeſtion die Erzeugung des Aethers ſchon vor ſich zu gehen, welches der ätherartige Geruch der Flüſſigkeit vermuthen läſst, allein die gegenſeitige Einwirkung beider Stoffe geſchieht doch erſt bey dem Grade der Wärme, welcher zur Deſtillation des Aethers nothwendig iſt; denn aus dem bloſsen Gemiſch von Eſſigſäure und Weingeiſt läſst ſich meines Wiſſens kein Aether abſcheiden. Die Produkte, welche man bey der Deſtillation des Eſſigäthers erhält, ſind: Eſſigäther, Waſſer, Kohlenſäure, welche durch die Deſtillation übergetrieben werden, und im Rückſtande der Retorte findet ſich unvollkommene Pflanzenſäure, welche ſich nach Herrn Schrader als Weinſteinſäure charakteriſirt; zweytens wenn die Deſtillation faſt bis zur Trockne fortgeſetzt wird, eine harzige Maſſe, und im entgegen geſetzten Fall erſcheint die rückſtändige Flüſſigkeit doch ſtark gefärbt. Uebrigens geht mit dem Aether zugleich auch unzerſetzter Weingeiſt und Eſſigſäure über, letztere findet ſich nach der erſten Deſtillation auch noch in beträchtlicher Menge im Rückſtande, doch iſt weder dieſe Säure noch der Weingeiſt als Produkt der Operation anzuſehen, ſondern beide entgingen der gegenſeitigen Einwirkung, denn der Aether braucht zu ſeiner völligen Bildung wenigſtens die Temperatur, bey welcher die Flüſſig-

keit kocht, ehe nun dieſer Grad der Wärme vorhanden iſt, verdampft ſchon ein Antheil Weingeiſt, und geht unzerſetzt über: die Menge der Eſſigſäure iſt nun gegen den in der Retorte vorhandenen Weingeiſt überwiegend, es muſs alſo ein Theil derſelben unzerſetzt bleiben.

Die Bildung des Eſſigäthers ſcheint von der des Schwefeläthers (20.) verſchieden zu ſeyn, dort ſcheint bloſs eine Zerſetzung des Weingeiſtes Statt zu haben, hier aber iſt auch die Zerſetzung der Eſſigſäure erwieſen. Die Eſſigſäure und der Weingeiſt haben gleiche Beſtandtheile, nur durch das quantitative Verhältniſs derſelben ſind ſie verſchieden. Die Eſſigſäure enthält den Kohlenſtoff und Sauerſtoff in überwiegendem Verhältniſs gegen den Weingeiſt, welcher dagegen mehr Waſſerſtoff enthält. Der Aether enthält nach den neueren Erfahrungen weniger Waſſerſtoff und mehr Kohlenſtoff, als der Weingeiſt; der Weingeiſt muſs daher bey dieſer Operation einen Theil ſeines Waſſerſtoffs verlieren, welcher mit einem Theil des in der Eſſigſäure vorhandenen Sauerſtoffs in Verbindung tritt und Waſſer bildet. Die ſich zeigende Kohlenſäure wird ebenfalls durch die gegenſeitige Zerſetzung des Weingeiſtes und der Säure gebildet, vermuthlich tritt ebenfalls eine Quantität Sauerſtoff aus der Eſſigſäure mit einem Theil des Kohlenſtoffs aus dem Weingeiſt in Verbindung, denn daſs der Kohlenſtoff hier aus der Eſſigſäure abgeſchieden werden ſoll, iſt deshalb nicht wahrſcheinlich, weil ſich bey der Deſtillation des Schwefeläthers ebenfalls Kohle ausſcheidet, welche abſolut aus dem Wein-

geiſt geſchieden ſeyn muſs, da die Schwefelſäure keinen Kohlenſtoff enthält. Die Beſtandtheile des Weingeiſtes, welche nur durch die beträchtliche Verminderung des Waſſerſtoffs, und durch den verhältniſsmäſsig geringeren Verluſt an Kohlenſtoff in einem modificirten Verhältniſs ſich befinden, conſtituiren in Verbindung mit etwas Eſſigſäure, welche aber hier nicht vollkommen mit Sauerſtoff geſättigt zu ſeyn ſcheint, den Aether. Die Eſſigſäure, welche nicht mit in Verbindung des Aethers eingegangen iſt, hat aber gleichwol zur Erzeugung deſſelben mitgewirkt, indem ſie nicht mehr als ſolche, ſondern in dem Zuſtand einer unvollkommenen Pflanzenſäure vorhanden iſt. In dieſen Zuſtand konnte ſie nicht anders, als durch Verluſt eines Theils ihres Sauerſtoffs, gebracht werden, ſie hat denſelben an den Waſſer- und Kohlenſtoff im Weingeiſt abgeſetzt, dadurch wurde der in ihr enthaltene Kohlen- und Waſſerſtoff gegen die noch vorhandene Sauerſtoffmenge überwiegend, und da die Verſchiedenheit der vegetabiliſchen Körper bloſs auf dem quantitativen Verhältniſs ihrer Beſtandtheile beruht, ſo muſste auch hier ein neuer Körper entſtehen, welcher ſich wie Weinſteinſäure verhält. Die harzige Maſſe, welche man bey der bis zur mäſsigen Trockne fortgeſetzten Deſtillation im Rückſtand findet, ſcheint nicht bey der Aethererzeugung zu entſtehen, ſondern ſich erſt dann zu bilden, wenn dieſer bereits übergegangen iſt. Denn wird nicht bis zur Trockne deſtillirt, ſo erſcheint, wie ſchon erwähnt iſt, die rückſtändige Flüſſigkeit blaſs gefärbt, aber dieſe Farbe muſs doch eben-

falls aus einem modificirten Verhältnifs der oft genannten Stoffe entftanden feyn, ob diefe aber aus dem Weingeift, oder aus der Effigfäure abgefchieden wurden, wage ich nicht zu entfcheiden, nur vermuthe ich, dafs das im erften Fall erhaltene Harz aus diefem Farbeftoff erzeugt wird, indem es vielleicht der noch rückftändigen unzerfetzten Effigfäure einen Theil ihres Sauerftoffs entzieht, wodurch diefe in Weinfteinfäure verwandelt wird. Die bey der Operation unzerfetzt gebliebene Effigfäure und Weingeift können bey der Erklärung nicht in Anfpruch genommen werden, da fie beide nicht mitwirkten; fonft könnten fie nicht mehr in ihrem vorigen Zuftande erfcheinen. Die rückftändige Effigfäure kann aber wirklich noch durch von neuem zugefetzten Weingeift zerfetzt werden, und die Bildung einer neuen Quantität Aether bewirken, welche mit dem von der Zerfetzung übergegangenen Weingeift den verfüfsten Effiggeift (75.) erzeugt, und der Rückftand enthält dann keine Effigfäure mehr, fondern blofse Weinfteinfäure. Wie es aber möglich ift, dafs bey der erften Deftillation ein Theil Effigfäure fo viel Sauerftoff verlieren kann, dafs die noch gegenwärtigen Beftandtheile einen ganz andern Körper bilden, da hingegen ein anderer Theil derfelben feinen Sauerftoff ganz behält, und nicht, wie man vermuthen follte, fich mit den noch vorhandenen Beftandtheilen der zerfetzten Säure ins Gleichgewicht zu fetzen fucht, und wie der nämliche Fall mit dem Waffer ftoff im Weingeift Statt finden kann; diefs zu erklären, ift uns bis jetzt noch nicht möglich.

Herr Lowitz *) erhielt einen Eſſigäther, indem er die bey der Deſtillation eines durch den Froſt concentrirten Eſſigs (1.) zuerſt übergehende angenehm riechende Flüſſigkeit zu wiederholten Malen rectificirte. Vermuthlich wurde dieſer aus dem im Eſſig ſehr oft vorhandenen kleinen Antheil Weingeiſt erzeugt, welcher noch ſehr oft in dem Eſſig vorhanden iſt, und bey der Eſſiggährung des Weins der Zerſetzung entgangen iſt. Wollte man dieſs nicht annehmen, ſo müſste man ſich eine Aethererzeugung ohne Weingeiſt, aus der Eſſigſäure ſelbſt vorſtellen, welches aber mit allen übrigen Erfahrungen ſtreitet, wiewohl ich die Möglichkeit davon nicht bezweifle.

Die franzöſiſchen Chemiker haben durch Verſuche bewieſen, daſs bey der Bildung des Schwefeläthers keine Schwefelſäure zerſetzt wird, und neuerdings hat Roſe durch entſcheidende Verſuche dargethan, daſs auch keine Schwefelſäure in dem Aether ſelbſt enthalten ſey. Bey der Eſſignaphtha hingegen iſt dieſs nicht der Fall, es wird nicht nur Eſſigſäure zerſetzt, ſondern der Aether ſelbſt ſcheint ohne Eſſigſäure nicht beſtehen zu können. Dieſs beweiſt ein Verſuch von Scheele. Er ſchwängerte Waſſer mit einem Theil Eſſigäther an, ſetzte 3 Theile ätzendes Kali zu, und erhielt bey einer gelinden Deſtillation keinen Aether zurück. Der Rückſtand in der Retorte aber enthielt eſſigſaures Kali. Das Kali hatte nämlich dem Aether die Eſſigſäure entzogen, wodurch dieſer in ſeiner Miſchung völlig zerſtört wurde, und nicht

*) Crells chemiſche Annalen 1787. Sect. I. S. 307. f.f.

mehr als Aether erſcheinen konnte. Alle Aetherarten überhaupt erleiden eine Zerſetzung, wenn ſie über ätzende Alkalien und Erden deſtillirt werden, bey dem Eſſigäther findet dieſe Zerſetzung ſehr auffallend Statt. Daher haben auch neuere Chemiker die Behandlung der bey der erſten Deſtillation erhaltenen Flüſſigkeit mit Aetzlauge verworfen, dagegen aber eine gelinde Rectification derſelben über gebrannte Bittererde (67.) vorgeſchlagen. Um aber den Aether vom Weingeiſt zu befreyen, könnte man denſelben bloſs mit etwas Waſſer behandeln, von welchem der Weingeiſt zum Theil aufgenommen wird.

Die Eigenſchaften des Eſſigäthers kommen, auſser ſeiner leichten Zerſetzbarkeit durch ätzende Alkalien, ganz mit dem Schwefeläther überein. Nur daſs der erſtere mit einer mehr blauen und blaſſern Farbe brennt, als der Schwefeläther.

Ein völlig reiner Eſſigäther darf, wenn er mit dem Waſſer in dem Verhältniſs, wie 1 zu 2 bis 4, zuſammen gebracht wird, ſich nicht völlig mit demſelben vermiſchen, indem 7 Theile Waſſer nur einen Theil reinen Aether aufzunehmen im Stande ſind. Vermiſcht er ſich aber mit dem Waſſer in gröſserem Verhältniſs, ſo beweiſet dieſs ſeine Verunreinigung mit Weingeiſte.

Er darf die Lackmustinktur nicht röthen, welches freye ihm anhängende Säure verrathen würde.

Er darf keinen Geruch nach ſchwefelichter Säure haben, dieſs wird nur der Fall ſeyn, wenn die Bereitung nach der erſten und dritten Vorſchrift vorgenommen, die Schwefelſäure im Ueberſchuſs

angewendet, und die Deſtillation zu weit fortgeſetzt worden iſt. Die überſchüſſige Schwefelſäure wird dann wie bey der Deſtillation des Schwefeläthers zerſetzt, und es entſteht ſchwefelichte Säure. Man kann dieſe durch die gewöhnliche Reinigung des Aethers mit der freyen Eſſigſäure zugleich wegſchaffen, beſonders wenn man bey ſeiner Rectification gebrannte Bittererde anwendet. Um ſich zu überzeugen, ob der aus eſſigſaurem Bley bereitete Aether bleyhaltig ſey, darf man demſelben nur einige Tropfen Schwefelſäure zuſetzen. Iſt Bleyoxyd zugegen, ſo verbindet ſich dieſes mit der Schwefelſäure zu einem weiſsen Niederſchlag, dem ſchwefelſauren Bley. Noch ſicherer kann man die Hahnemanniſche Weinprobe (24.) anwenden, welche, wenn Bley zugegen iſt, einen ſchwarzbraunen Niederſchlag bewirkt.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800. 2ten Theils 2ter Band. S. 170.

Handbuch der Chemie von eben demſelben 1794, 2ter Theil §. 1986—1994.

Grundriſs der theoret. experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbſtädt. 1808. 3ter Theil.

Journal der Pharmacie von D. J. B. Trommsdorff, 5. Bd. 2tes Stück, 1796.

Abhandlung über die Naphthen vom Herrn Apotheker Schrader, S. 152 u. 153.

19) *Aether nitricus, Naphtha nitri.* (Salpeteräther, Salpeternaphtha.)

Die Salpeterſäure wirkt, beſonders wenn ſie in concentrirtem Zuſtande angewendet wird, ſehr lebhaft auf den Weingeiſt, und es entſteht ohne alle äuſsere angebrachte Wärme, bloſs durch die Vermiſchung

beider, in wenigen Stunden ein vollkommener Salpeteräther. Doch kann man denſelben auch durch die Deſtillation bereiten. Die Vorſchriften zu ſeiner Bereitung ſind ſehr verſchieden, und ich hebe aus der groſsen Menge derſelben hier nur einige der vorzüglichſten aus.

Die Bereitung aller Naphthen, vorzüglich aber die der Salpeternaphtha gelingt, man mag ſie auf irgend eine Art vornehmen, bey einer möglichſt niedern Temperatur am beſten. Sie iſt daher beſonders im Winter zu empfehlen, weil man da erkältende Mittel als Eis und Schnee die Menge hat, welche zur Erkältung der Gefäſse ſehr vortheilhaft angewendet werden können, da man ſich hingegen im Sommer mit Waſſer behelfen muſs, deſſen Temperatur oft viel höher iſt, als ſie bey Bereitung der Salpeternaphtha ſeyn darf, wenn man nicht dem Zerſpringen der Gefäſse, oder einem beträchtlichen Verluſt an Aether, ausgeſetzt ſeyn will.

Zu ſechs Theilen Alkohol, welche durch Einſetzen des Glaſes in Schnee oder Waſſer ſo viel als möglich erkältet ſind, ſetze man tropfenweiſe fünf Theile rauchende Salpeterſäure (10.). Dieſes Zutröpfeln muſs ſehr behutſam und langſam geſchehen, das Glas wird, um den ſich entwickelnden Gasarten Ausgang zu verſtatten, nur ganz leicht verſtopft. Man läſst es einige Stunden ruhig ſtehen, nach Verlauf dieſer Zeit findet ſich der Salpeteräther mit gelblicher oder grünlicher Farbe auf der jetzt wäſſerigen Säure ſchwimmend. Auch bey dem behutſamſten Verfahren iſt dieſe Arbeit mit Verluſt

an Aether verknüpft, weil durch die nicht zu vermeidende ſtarke Erhitzung bey der Vermiſchung beider Flüſſigkeiten ein Theil des während des Zuſammengieſsens ſich ſchon bildenden Aethers verflüchtigt wird. Es iſt daher die Blackſche Methode dieſer weit vorzuziehen. Man gieſst in ein Glas, welches mit einem Glasſtöpſel verſchloſſen werden kann, fünf Theile rauchende Salpeterſäure. Das Gas wird jetzt in Eis, Schnee, oder Waſſer geſetzt, und nun läſst man zwey und einen halben Theil deſtillirtes Waſſer langſam an dem Rande des Glaſes herab laufen, ſo daſs es ſich nicht mit der Salpeterſäure vermiſchen kann, ſondern über derſelben ſtehen bleibt. Hierauf trägt man ſechs Theile Alkohol auf eben dieſe Art ein, welcher nun wegen ſeiner Leichtigkeit über dem Waſſer ſteht. Man muſs bey dem Eintragen jede Erſchütterung vermeiden, weil ſonſt eine Vermiſchung der Flüſſigkeiten geſchieht, welche, wie die Vorſchrift ſelbſt zeigt, vermieden werden muſs. Am beſten gelingt das Eintragen der letztern beiden Flüſſigkeiten, wenn man ſie langſam durch einen Trichter, welcher unten in eine ſehr dünne Röhre ausgeht, hinein laufen läſst. Der Trichter muſs dabey ſo ſchräge gehalten werden, daſs deſſen Spitze die Seitenwand des Glaſes berührt, wodurch die Flüſſigkeit genöthigt wird, an den Wänden des Glaſes herab zu laufen. Das Gefäſs wird hierauf verſchloſſen, und bleibt ruhig ſtehen. Es iſt jetzt im Glaſe ein Ziſchen bemerkbar, die rauchende Salpeterſäure verändert ihre rothe Farbe in grüne, dann in blaue, und endlich entfärbt ſie ſich ganz, nachdem ſie mit dem Waſſer in

Verbindung gegangen ist. Es sind jetzt zwey abgesonderte Flüssigkeiten vorhanden, davon die untere die mit Wasser verdünnte Salpetersäure, die obere aber Salpeternaphtha ist. Der Weingeist ist durch die Einwirkung der Salpetersäure völlig decomponirt, und durch Verbindung mit einem Theil der letztern in Salpeternaphtha verändert worden, diese wird durch einen Scheidetrichter, dessen vortheilhafteste Gestalt schon bey der Reinigung der Essignaphtha (18.) angegeben worden ist, von der unten stehenden Salpetersäure befreyt, hierauf mit 2 Theilen ihres Volumens Kalkwasser gemischt, um die ihr anhängende freye Säure wegzuschaffen. Sie wird nun von neuem durch den Scheidetrichter abgeschieden, und in Gläsern mit in schmelzendes Wachs getauchten Glasstöpseln aufbewahrt.

Herr Gren empfiehlt, diese Bereitung des Salpeteräthers in einer mit Schnee oder Eis umhüllten Tubulatretorte vorzunehmen, wo man, nachdem sich der Aether erzeugt hat, denselben durch eine gelinde Destillation abscheiden kann, doch wird er hier ebenfalls nicht frey von anhängender Säure erhalten, und die Behandlung mit Kalkwasser, welche eine Scheidung durch den Trichter nach sich zieht, kann dennoch nicht vermieden werden. Uebrigens ist auch das Kalkwasser nicht vermögend, alle Säure aufzunehmen, so wie es überhaupt sehr schwierig ist, den Aether von aller anhängenden Säure zu befreyen. Wollte man sehr viel Kalkwasser anwenden, so würde dieses auch den grösten Theil des Aethers in sich aufnehmen. Aetzende alkalische Lauge ist

gar

gar nicht anwendbar, weil durch diese der Aether zersetzt wird. Am besten gelingt die Reinigung noch mit einer Auflösung eines kohlensauren Alkali's. Die Rectification dieses Aethers über eine absorbirende Erde oder ein Alkali ist aus mehr als Einer Ursache von wenig Nutzen, und jederzeit wegen seiner grossen Flüchtigkeit mit Verlust verbunden. Denn der Salpeteräther ist nicht nur durch das Abziehen über Alkalien und Erden leicht zersetzbar; sondern wegen seiner grossen Flüchtigkeit geht ein beträchtlicher Theil in Dunstform fort, welchen man, um das Zerspringen der Gefäfse zu verhindern, durch die nachher zu beschreibende Vorrichtung einen Ausweg verschaffen mufs. Uebrigens ist es mir wenigstens noch nicht gelungen, durch die Destillation einen völlig säurefreyen Aether zu erhalten, und nach meiner Vorstellung über die Bereitungsart desselben ist dieſs gar nicht möglich, da er immer wenigstens mit der in der Vorlage vorhandenen atmosphärischen Luft in Berührung bleibt. Die beste Reinigungsart scheint mir das Schütteln desselben mit einer Auflösung eines kohlensauren Alkali's zu seyn, doch mufs das Glas oft geöffnet werden, um dem entbundenen kohlensauren Gas Ausgang zu verschaffen.

Durch die Destillation kann der Salpeteräther gewonnen werden, wenn man nach Herrn v. Crells Vorschlage in einer Retorte vier Theile recht trocknen Salpeter mit einem Gemisch aus zwey Theilen concentrirter Schwefelsäure und $3\frac{1}{2}$ bis 4 Theilen Alkohol übergiefst. Bey der Mischung der Schwefelsäure mit dem Alkohol sind die schon bey dem Es-

ſig äther angegebenen Vorſichtigkeitsmaſsregeln zu beobachten. Die Retorte wird mit einer geräumigen Vorlage verſehen. Da aber bey dieſer Deſtillation viel gasförmige Flüſſigkeiten entwickelt werden, ſo muſs man hierzu eine tubulirte Vorlage anwenden, in deren Tubus man den kurzen Theil einer doppelt, aber ungleich, ſchenklichten Röhre befeſtigt, iſt aber der Tubus im Boden der Vorlage angebracht, ſo iſt eine rechtwinklicht gebogene Röhre anwendbar, das freye Ende der Röhre wird unter Waſſer geleitet *). Es wird nur ſo viel Sand in die Kapelle gebracht, daſs die Retorte darauf ruhen kann, um die zu ſtarke Erwärmung derſelben zu vermeiden. Die Vorlage kann mit Eis oder Schnee umſchüttet, in Ermangelung dieſer aber mit naſſen Tüchern belegt werden. Die Deſtillation wird nur mit ſehr gelindem Feuer betrieben. Die Schwefelſäure verbindet ſich jetzt mit dem Kali des Salpeters zu ſchwefelſaurem Kali, wodurch die Salpeterſäure ausgeſchieden und mit dem Weingeiſt in Verbindung gebracht wird. Es geht zuerſt etwas unzerſetzter Weingeiſt über, auf welchen ſehr bald der Aether folgt. Man deſtillirt ungefähr ein Drittel oder die Hälfte herüber, wobey von Anfang bis zu Ende der Arbeit viel Gas entwickelt wird. Der mit Weingeiſt vermiſchte und durch freye Säure ver-

*) Die bey der Deſtillation der rauchenden Salpeterſäure (10.) von mir angegebene Vorrichtung, mit dem zwiſchen die Vorlage und Retorte geſchobenen, rechtwinklicht gebogenen, Glasröhrchen iſt hier nicht anwendbar, weil dabey zu viel Aether in Dunſtform weggehen würde, welches hier durch den Gegendruck des Waſſers zum Theil verhindert wird.

unreinigte Aether wird, auf die schon beschriebene Art, entweder mit Kalkwasser oder mit einer verdünnten kohlensauren Alkaliauflösung behandelt, welche den Weingeist und die Säure zum Theil in sich aufnehmen *).

Der Salpeteräther erscheint mit einer weingelben und, wenn ihm viel freye Säure anhängt, oft auch mit einer grünen Farbe. Er ist unter allen Aetherarten der flüchtigste, und verbrennt nicht wie der Schwefeläther mit einer weissen, sondern mit einer gelben Flamme, wobey er ungemein viel Russ absetzt, und oft sogar einen kleinen kohlichten Rückstand hinterläst. Sein Geruch ist ziemlich passend mit dem der Borsdorfer Aepfel zu vergleichen. Uebrigens besitzt er die Eigenschaften des Schwefeläthers. Die Produkte, welche wir bey der Bereitung des Salpeteräthers erhalten, sie mag nun durch blosses Zusammenmischen der Säure mit dem Weingeist, oder durch die Destillation geschehen, sind: erstens der Aether selbst, zweytens salpeterhalbsaures Gas und kohlensaures Gas (das damit vermischte Salpeterstoffgas ist Edukt der atmosphärischen Luft und kein Produkt), drittens Sauerkleesäure,

*) Die leichteste, sicherste, und wohlfeilste Art, den Salpeteräther zu bereiten, habe ich bereits im Jahre 1783 (Crells neueste Entdeckungen der Chemie, 4ter Theil) angegeben. Man giesst nämlich in 3 Theile kalten Alkohol tropfenweise nach und nach einen Theil, dem Gewicht nach, rauchende Salpetersäure, man füllet alsdann das Gemenge in eine Retorte, destillirt den dritten Theil davon über, aus welchem sich durch Kalkwasser sogleich über $\frac{3}{4}$ reiner Salpeteräther absondert, der keiner weitern Reinigung bedarf. *H.*

Eſſigſäure, Weinſteinſäure und Waſſer, welche bey der Deſtillation in der Retorte, bey der bloſsen Vermiſchung des Weingeiſtes mit der Salpeterſäure, aber in der untern von dem Aether abgeſchiedenen Flüſſigkeit, enthalten ſind. Dabey findet ſich noch unzerſetzte Salpeterſäure, oft auch Weinſtein.

Die Salpeterſäure ſetzt einen Theil ihres Sauerſtoffs an den Waſſerſtoff und Kohlenſtoff des Weingeiſtes ab, wodurch Waſſer und Kohlenſäure entſteht. Die quantitativ veränderten Beſtandtheile des Weingeiſtes aber treten mit einem Theil der ihres Sauerſtoffs zum Theil beraubten Salpeterſäure in Verbindung, wodurch der Salpeteräther entſteht; doch geht nicht aller, in ſeiner quantitativen Miſchung veränderte, Weingeiſt dieſe Verbindung ein, ſondern ein groſser Theil deſſelben wird durch den Sauerſtoff der Salpeterſäure in Pflanzenſäure verwandelt, und je nach dem dieſe Beſtandtheile deſſelben mehr oder weniger Sauerſtoff von der Salpeterſäure erhalten, gehen ſie in Eſſig-, Weinſtein-, oder Sauerkleeſäure über. Warum hier verſchiedene Säuren aus einerley Stoffe gebildet werden, iſt ſo viel als möglich bey der Behandlung des Zuckers mit Salpeterſäure (Sauerkleeſäure 121.) ins Licht geſtellt worden. Etwas beſtimmtes läſst ſich bis jetzt hierüber nicht ſagen. Die Salpeterſäure, welche durch die Bildung der Pflanzenſäure ihres Sauerſtoffs zum Theil beraubt wurde, erſcheint nun als ſalpeterhalbſaures Gas (10.); dieſes entweicht mit der Kohlenſäure zugleich, da aber in den Gefäſsen, worin die Vermiſchung oder

die Deſtillation geſchieht, auch atmoſphäriſche Luft vorhanden iſt, ſo wird der Sauerſtoff aus derſelben durch das ſalpeterhalbſaure Gas abgeſchieden, welches ſich damit zu unvollkommener Salpeterſäure verbindet. Das Salpeterſtoff-Gas aus der atmoſphäriſchen Luft bleibt alſo allein übrig, und wird mit dem kohlenſauren Gas und dem noch unzerſetzten ſalpeterhalbſauren Gas vermiſcht erhalten.

Der Salpeteräther enthält offenbar die Beſtandtheile der Salpeterſäure, dieſs beweiſt der Umſtand, daſs der durch Alkalien von aller bemerkbaren Säure befreyte Aether, welcher die Lackmustinktur (3. Anmerk.) nicht mehr röthet, und die Quajactinctur nicht blau färbt*), bey der Berührung der Luft dennoch ſehr bald wieder ſauer reagirt, wobey der Geruch nach Salpeterſäure nicht zu verkennen iſt. Ich glaube daher, daſs die Beſtandtheile der Salpeterſäure in dem quantitativen Verhältniſs, durch welches das ſalpeterhalbſaure Gas gebildet wird, zugegen ſind. Bey dem ſalpeterhalbſauren Gas iſt bemerkt worden, daſs es keine ſauren Eigenſchaften zeigt, ſondern dieſelben erſt durch die Vermiſchung mit Sauerſtoff erhält, wo es dann in dem Zuſtande der unvollkommenen Salpeterſäure erſcheint. Der Salpeteräther kann wirklich ſo rein dargeſtellt wer-

*) So wohl der ſaure Salpeteräther, als auch der verſüſste Salpetergeiſt (77.), wenn derſelbe freye Säure enthält, färbt die Quajactinktur ſchön blau, indem die freye Säure Sauerſtoff an das Quajac abſetzt, wodurch dieſes mit blauer Farbe erſcheint; doch iſt dieſe Farbe nicht fortdauernd, ſondern verſchwindet allmählich wieder.

den, dafs er nicht mehr fauer reagirt, und man würde hieraus vielleicht auf die Abwefenheit der Salpeterfäure fchliefsen dürfen, wenn nicht die Erfahrung lehrte, dafs derfelbe bey Berührung mit der atmofphärifchen Luft wieder fauer wird. Nimmt man nun an, dafs diefer Aether durch den Zufammentritt des falpeterhalbfauren Gafes mit den modificirten Beftandtheilen des Weingeiftes gebildet wird, fo wird fich derfelbe mit dem falpeterhalbfauren Gas verbinden, hierdurch wird Säure erzeugt, welche aber als folche nicht mehr mit den übrigen Beftandtheilen in Verbindung bleiben kann; fie fcheidet fich daher aus, und wird als freye Säure bemerkbar, hierdurch mufs aber auch zugleich ein Theil des Aethers zerfetzt werden, denn diejenige Menge des Kohlenftoffs, Waffer ftoffs und Sauerftoffs, welcher durch die Einwirkung des Sauerftoffs aus der atmofphärifchen Luft das falpeterhalbfaure Gas entzogen worden ift, kann ohne daffelbe nicht mehr als Aether beftehen, man würde fonft, bey der continuirenden Einwirkung des Sauerftoff-Gafes einen Aether übrig behalten müffen, der, nachdem er durch alkalifche Lauge von der ihm anhängenden freyen Säure gereinigt wäre, durch eine neue Einwirkung des Sauerftoff-Gafes keine neue Säuerung mehr erleiden könnte, weil er jetzt von allem falpeterhalbfauren Gas entblöfst wäre. Diefs ift aber nicht der Fall, allein die Produkte, welche bey der Zerfetzung des Salpeteräthers aus dem Kohlenftoff, Waffer ftoff und dem Sauerftoff erzeugt werden, find bis jetzt noch keiner genauen Unterfuchung unterworfen worden.

Hieraus ergibt sich, warum der Salpeteräther weder für sich, noch über alkalische Stoffe rectificirt, völlig von der freyen Säure gereinigt werden kann, denn wenn derselbe auch wirklich seine Säure an den alkalischen Stoff absetzt, so ist doch in der Vorlage atmosphärische Luft vorhanden, deren Sauerstoff ebenfalls wieder auf das im Aether enthaltene salpeterhalbsaure Gas, das aus Salpeterstoff und Sauerstoff besteht, welche durch den Wärmestoff in einen elastisch flüssigen Gaszustand versetzt worden sind, wirken muss. Ob aber diese beiden erstgenannten Stoffe im Salpeteräther mit Wärmestoff verbunden sind, oder nicht, kann ohne genaue darüber angestellte Versuche wol nicht leicht entschieden werden. Jedoch läst mich die so beträchtliche Elasticität des Salpeteräthers, und sein Bestreben, sich in Gaszustand zu versetzen, schliesen, dass diese Stoffe in Verbindung mit dem Wärmestoff wirklich als salpeterhalbsaures Gas, jedoch in etwas soliderem Zustande, vorhanden sind.

Die grosse Elasticität dieses Aethers erschwert das Aufbewahren desselben sehr. In leicht verschlossenen Gefäsen verflüchtigt er sich gänzlich, und sind dieselben fest verschlossen, so werden sie nicht selten, oft mit grosser Beschädigung desjenigen, welcher eben damit zu thun hat, zersprengt. Man darf das Glas vor dem Oeffnen ja nicht schütteln, sondern muss es fest aufdrücken, und nun erst den Glasstöpsel herunter nehmen. Da dieser jederzeit matt geschliffen ist, und genau in die Oeffnung des Glases pasat, so ist das Abnehmen desselben oft mit Schwie-

rigkeiten verbunden; und ist eben viel gasförmiger comprimirter Aether in dem Glase vorhanden, so kann dieser den Stöpsel nicht abwerfen, und muss daher das Glas zersprengen. Diess kann man verhindern, wenn man einen etwas kleinern Stöpsel, in einer Mischung von 4 Theilen weissen Wachs und 1 Theil Mandelöl taucht, dieser wird nun ebenfalls genau schliessen, aber bey überwiegender Kraft der sich expandirenden Flüssigkeit ohne weitern Schaden abgeworfen werden. Uebrigens muss das Glas an einem so viel als möglich kühlen Ort aufbewahret werden.

Ein völlig reiner Salpeteräther darf zwar, wie schon erwähnt ist, die Quajacauflösung nicht blau, und die Lackmustinktur nicht roth färben. Man darf aber das Glas, worin er enthalten ist, nur einige Male geöffnet haben, so wird er, wie aus dem Gesagten erhellet, beide eben genannte Tinkturen verändern, ohne dass man deshalb auf seine fehlerhafte Bereitung schliessen darf. Uebrigens muss er, wie jeder andere Aether, wenn er in dem Verhältnifs von 1 zu 4 mit dem Wasser durch Schütteln in Verbindung gebracht wird, keine totale Vermischung, sondern blofs eine Vermengung, erleiden, und es muss sich nach einiger Ruhe wenigstens die Hälfte des angewendeten Aethers wieder abscheiden, und über dem Wasser schwimmend erscheinen. Im entgegen gesetzten Fall enthält er noch unveränderten Weingeist, und in Verbindung mit diesem ist er mit dem Wasser leicht mischbar, da er hingegen in seinem reinen Zustande nur in geringer Menge von demselben aufgenommen wird.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800. 2ten Theil 2ter Band, §. 189.

Handbuch der Chemie von eben demselben, 1794. 2ter Theil §. 1878 — 1885.

Journal der Pharmacie von D. J. B. Trommsdorff, 3ten Bandes 2tes Stück. 1796.

Abhandlung über die Naphthen vom Herrn Apotheker Schrader.

Praktische Verbesserungen chem. pharm. Operationen von D. J. F. A. Göttling, 1789. S. 112—135.

Hermbstädts Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie. 3ter Theil, 1808.

20) *Aether sulphuricus, Naphtha vitrioli. Aether Frobenii. Oleum vini.* (Schwefeläther, Vitriolnaphtha, Weinöl.)

Gleiche Theile höchstrectificirten Weingeist, (der wenigstens 85 Procent Alkohol enthält) und concentrirte Schwefelsäure, werden in einem Glase tropfenweise gemischt, und zwar wird die Schwefelsäure zum Weingeist, und nicht umgekehrt, letzterer zur Säure, getragen. Doch kann dieses weit geschwinder und mit weniger Zeitverlust auf die schon bey der Essignaphtha (18. Anmerk.) beschriebene Art geschehen. Die Schwefelsäure mag hierbey noch so rein und farbenlos angewendet werden, so wird doch die Mischung beider eine mehr oder weniger dunkle nelkenbraune Farbe annehmen. Sie wird jetzt in eine geräumige Retorte gebracht, welche höchstens $\frac{2}{3}$ damit angefüllt werden darf. Das Eingiessen kann durch eine bis in die Wölbung reichende Röhre geschehen, damit im Halse der Retorte keine Schwefelsäure hängen bleibt. Kürzer

kommt man davon, wenn man auf die (No. 18. Anmerkung) beſchriebene Art beide Flüſſigkeiten in die Retorte ſelbſt zuſammen miſcht. Man trägt zuerſt die Schwefelſäure ein, und läſst den Weingeiſt langſam an den Wänden des Halſes hinab laufen, welcher zugleich die etwa hängen gebliebene Schwefelſäure mit hinunter ſpült. Nach der innigen Vereinigung beider wird die Retorte in eine Kapelle gelegt, deren Boden anderthalb bis zwey Zoll hoch mit Sand bedeckt iſt, um die Retorte herum wird am beſten gar kein Sand geſchüttet *). Die Retorte wird mit einer geräumigen Vorlage verſehen, und die Fugen zwiſchen beiden werden am beſten mit eingeweichter Schweinsblaſe belegt, welche mit Bindfaden noch feſt umſchnürt wird. Die Deſtillation wird mit ſehr geringem Feuer angefangen, welches nach und nach bis zum ſchwachen Kochen der Flüſſigkeit erhöht wird. Es geht zuerſt etwas unzerſetzter Weingeiſt über, hierauf folgt der Aether, welcher ſich ſchon in ſeinem Aeuſsern von dem vorher übergehenden Alkohol unterſcheidet. Er erſcheint in ölähnlichen Striemen, welche im Halſe der Retorte und an den Wänden der Vorlage bemerkbar ſind, ſo bald dieſe

*) Da die Feuerung im Anfange bis zum gelinden Kochen der Flüſſigkeit gebracht werden muſs, die hohe Temperatur aber nicht von langer Dauer ſeyn darf, ſo iſt das Umſchütten der Retorte mit Sand deſshalb nachtheilig, weil derſelbe dieſen Wärmegrad zu lange behält, und die von ihm umgebene Flüſſigkeit der nämlichen Temperatur ausgeſetzt bleibt. Will man recht ſicher arbeiten, ſo braucht man bey allen Aetherdeſtillationen ſtatt des Sandes geſiebte Aſche.

erſcheinen, wird die Feuerung gemäſsigt, und nur ſehr gelinde betrieben. Das mäſsige Kochen der Flüſſigkeit im Anfange trägt aber zur ſchnelleren Bildung des Aethers viel bey, und es geht nicht ſo viel unzerſetzter Weingeiſt über, als wenn vom Anfang bis zu Ende gleichmäſsig gefeuert wird, doch muſs, wie ſchon geſagt iſt, bey der Erſcheinung des Aethers das Feuer lieber zum Theil heraus genommen, und alle Züge des Ofens müſſen verſchloſſen werden, ehe man dieſe Temperatur länger verſtattet. Bey der Deſtillation des Aethers ſelbſt iſt es hinlänglich, wenn die Flüſſigkeit nur in merklicher Bewegung, ohne aufzuwallen, erhalten wird. Mit dem Aether zugleich geht eine wäſsrige Flüſſigkeit über, über welcher der Aether in der Vorlage ſeiner Leichtigkeit wegen ſchwimmt. Die Deſtillation wird fortgeſetzt, ſo lange noch die durch den übergehenden Aether gebildeten ölichten Striemen bemerkbar ſind, und die in der Retorte befindliche ſchwarzbraune Maſſe ſich nicht aufblähet. So bald dieſe aber eine mehr dickliche Conſiſtenz erhält, und zugleich Blaſen wirft, welches ſchon mit bemerkbarem Aufblähen verbunden iſt, wird die Deſtillation ſogleich unterbrochen. Der übergegangene Aether, welcher vielleicht jetzt ſchon einen ſchwachen Geruch nach ſchwefelichter Säure hat, wird abgenommen, und auf die nachher zu beſchreibende Art gereinigt. Wird nun die Deſtillation weiter fortgeſetzt, welches nur in wiſſenſchaftlicher Hinſicht zu empfehlen iſt, da durch dieſe weiter fortgeſetzte Deſtillation äuſserſt wenig Aether erhalten wird, welcher Zeit und Kohlenaufwand

nicht vergütet, so zeigt sich eine beträchtliche Menge Wäsrigkeit mit wenig Aether, und zuletzt geht ein gelbes schweres Oel über, welches ehemals unter dem Namen Weinöl (*Oleum vini*) in den Apotheken aufbewahrt wurde. Zu gleicher Zeit aber entbindet sich sehr viel gekohltes Wasserstoffgas und schwefelichtes Gas, deshalb muss diese weiter fortgesetzte Destillation entweder mit nicht völlig luftdicht angelegter Vorlage vorgenommen werden, oder man wendet die bey dem Salpeteräther beschriebene Vorrichtung mit der tubulirten Vorlage an, wobey, wenn der unter Wasser geleitete Theil der Röhre in die Höhe gekrümmt ist, die sich entwickelnden Gasarten aufgefangen und untersucht werden können. Die ganze übergegangene Flüssigkeit hat einen sehr stechenden Geruch nach schwefelichter Säure. Die Feuerung muss bey dieser fortgesetzten Destillation sehr behutsam betrieben werden, weil die in der Retorte befindliche, immer dicker und zäher werdende, Masse sich leicht so stark aufbläht, dass ein Theil derselben in die Vorlage übersteigt. Dieses zu verhindern, kann man, nachdem die erste Portion Aether abgenommen ist, zu der rückständigen Masse, ehe sie weiter destillirt wird, etwas Mandelöl oder auch etwas Schöpstalg bringen, doch muss dies so geschehen, dass der Hals der Retorte nicht damit verunreinigt wird. Dies hat den Nutzen, dass es sich über die Oberfläche der Flüssigkeit ausbreitet, das Zersprengen der zähen Blasen befördert, und das Uebersteigen der ganzen Masse verhindert, indem es die Wände der Retorte schlüpf-

rig macht. Dieſe letzte Deſtillation kann nun ſo lange fortgeſetzt werden, bis das Ueberſteigen der Maſſe zu befürchten iſt. Die übergegangenen Produkte dieſer letztern Deſtillation ſind das ſchwere gelbe zu Boden ſinkende Oel, und eine wäſsrichte Flüſſigkeit, über welcher noch etwas gelb gefärbter Aether ſchwimmt. Das Oel wird durch den Scheidetrichter abgeſchieden. Der wäſsrichten Flüſſigkeit aber wird etwas aufgelöſtes kohlenſaures Alkali zugeſetzt, wodurch ſich aus derſelben noch eine Quantität Aether ausſcheidet, welcher, nachdem die Flüſſigkeit durch Schütteln mit der alkaliſchen Lauge den ſchwefelichten Geruch verloren hat, abgeſchieden, und zu dem zuerſt übergegangenen noch mit Weingeiſt und Waſſer vermiſchten Aether gebracht werden kann. *)

Es iſt bey der erſten Deſtillation zwar leicht zu vermeiden, daſs der übergehende Aether ſchwefelicht wird, wenn man die Deſtillation von Zeit zu Zeit unterbricht, und das Uebergegangene ausgieſst.

*) Wer die Bereitung des Schwefeläthers im Groſsen mit Vortheil veranſtalten will, dem empfehle ich folgende Verfahrungsart. Man menge 8 Pfund Alkohol mit 6 Pfund concentrirter Schwefelſäure unter den gehörigen Vorſichtigkeitsregeln, und unterwerfe das Ganze aus einer Retorte der Deſtillation, ſo daſs etwa 3 bis 4 Pfund Flüſſigkeit in die Vorlage übergehen. Man unterbreche nun die Deſtillation, gieſse das Deſtillat auf den Rückſtand in der Retorte zurück, ſchüttle alles wohl unter einander, und verrichte nun die Deſtillation aufs Neue. Man gewinnt nun gleich in der Vorlage faſt reinen Aether; und wenn der Rückſtand zu wiederholten Malen mit Alkohol bey kleinern Quantitäten behandelt wird, ſo kann immer mehr Aether gewonnen werden. *H.*

Denn die schwefelichte Säure zeigt sich erst gegen Ende der Destillation. Allein den Zeitverlust ungerechnet, verliert man auch eine beträchtliche Menge Aether, welche verflüchtigt wird, wenn man nicht jederzeit die Destillation vorher unterbricht und die Geräthschaft abkühlen läfst. Die wenige schwefelichte Säure, mit welcher die Flüssigkeit während der bis zu dem schon angegebenen Zeitpunkt unterbrochen fortgesetzten Destillation verunreinigt werden kann, ist durch Behandlung des unreinen Aethers mit kohlensaurer Kaliauflösung wegzuschaffen, und diese ist nothwendig, wenn auch keine schwefelichte Säure vorhanden ist, um den mit Aether vermischten Weingeist wegzuschaffen. Dies zu bewerkstelligen, mischt man den Aether mit ungefähr dem vierten Theil seines Umfangs verdünnter kohlensaurer Kaliauflösung, und schüttelt ihn damit anhaltend, wobey jedoch von Zeit zu Zeit das Glas geöffnet werden mufs, um der aus dem Kali entwickelten Kohlensäure Ausgang zu verschaffen. Der vorher mit dem Aether verbundene Weingeist geht hierbey mit dem Wasser in Verbindung. Das Glas wird hierauf ruhig hingestellt, wo sich dann der Aether ausscheidet, und durch den bey der Reinigung des Essigäthers (18.) beschriebenen Scheidetrichter abgeschieden werden kann.

Bey dieser Behandlung des Aethers nimmt derselbe etwas Wasser in sich auf, und oft kann ihm auch durch dieselbe der schwefelichte Geruch nicht ganz benommen werden. Von beiden wird er durch eine

gelinde Rectification über etwas gebrannte Magnesia (67.) vollkommen befreyt.

Diese Rectification veranstaltet man am besten in einem Kolben mit aufgesetztem Helme, an dessen Schnabel eine enghalsige Vorlage luftdicht lutirt wird, bey äusserst gelindem Feuer im Aschenbad. Da der Aether weit flüchtiger als das Wasser ist, so läfst er sich auf diese Art sehr bequem von demselben scheiden, und war derselbe noch mit etwas schwefelichter Säure verunreinigt, so wird diese von der vorhandenen Magnesia eingeschluckt. In dem Kolben bleibt die dem Aether vorher beygemischte Flüssigkeit zurück, auf welcher etwas von dem schon erwähnten Weinöl schwimmt, welches bey dieser geringen Temperatur nicht mit überdestilliren konnte. Der so gereinigte Aether besitzt einen angenehmen durchdringenden Geruch und Geschmack. Das Wasser nimmt den achten bis zehnten Theil seines Gewichts von demselben auf. Er ist sehr flüchtig, und erregt bey seiner Verflüchtigung, wie jeder Aether, Kälte. Er raubt nämlich den benachbarten Körpern ihren Wärmestoff, wodurch diese eine niedere Temperatur, welche oft den Gefrierpunkt und einige Grade darunter erreicht, erhalten. Er kommt nach Sauffure und Lavoisier schon 32° Reaumur ins Kochen, und verflüchtigt sich dabey äusserst schnell. Der aus ihm gebildete Dunst verdickt sich in einer niedern Temperatur wieder zu tropfbarer Flüssigkeit, doch geschieht diefs nicht so leicht, und wenn dieser Dunst in Gläsern aufgefangen wird, zeigt er einige Eigenschaften des Wasserstoffgases, indem

er ſich wie dieſes entzündet und, mit Sauerſtoffgas gemengt, Knallluft gibt. Er iſt ein vorzügliches Auflöſungsmittel mehrerer Subſtanzen. Der Phosphor, die Harze, fette Oele, Seife, werden von ihm aufgenommen. Das Federharz wird mit Beybehaltung ſeiner elaſtiſchen Beſchaffenheit von dem Aether aufgelöſt, und dieſe Eigenſchaft hat man in der Chirurgie zur Verfertigung biegſamer Katheter benutzt. Ueberhaupt nähert er ſich in ſeinen Eigenſchaften mehr den ätheriſchen Oelen, als dem Weingeiſt. Er hat mit einigen derſelben die Eigenſchaft gemein, verſchiedene Metalle aus ihren Auflöſungen zu ſcheiden, und in ſich aufzunehmen. Z. B. das Gold und das Eiſen. Letztere Verbindung wird jetzt unter dem Namen eiſenhaltiger Schwefeläther (*Spiritus ſulphurico-aethereus martiatus*) häufig gebraucht. Der Schwefeläther verbrennt mit weiſser Flamme, wobey er viel Ruſs abſetzt; im reinen Zuſtande färbt er das Lackmuspapier nicht, und durch die Einwirkung des Sauerſtoffs der atmoſphäriſchen Luft wird nicht wie bey dem Salpeteräther bemerkbare Säure aus ihm frey. Die Produkte der erſten Deſtillation ſind von der zweyten weiter fortgeſetzten ſehr verſchieden. Wird die erſte zur rechten Zeit unterbrochen, welches geſchehen kann, wenn ungefähr die Hälfte der Menge des angewandten Weingeiſtes übergegangen iſt, ſo iſt noch keine ſchwefelichte Säure bemerkbar, und dieſe entſteht nur bey etwas weiter fortgeſetzter Deſtillation. Die Produkte der erſten Deſtillation ſind alſo bloſs Aether und wäſſerichte Flüſſigkeit. Der

zuerſt

zuerſt übergehende unzerſetzte Weingeiſt wurde vor der Aetherbildung verflüchtigt, und iſt daher hier nicht zu rechnen. Im Rückſtand der Retorte findet ſich die Schwefelſäure unzerſetzt, mit etwas Waſſer verdünnt. Die ſchwarze Farbe und dickliche Conſiſtenz des Rückſtandes rührt von gegenwärtiger aus dem Weingeiſt abgeſchiedenen Kohle her. Die fortgeſetzte Deſtillation liefert auſser etwas wenigem Aether und einer groſsen Menge mit Eſſigſäure imprägnirter, wäſſerichter Flüſſigkeit, gekohltes Waſſerſtoffgas, das ſchon erwähnte ſchwere Weinöl und ſchwefelichte Säure. Die im Rückſtande befindliche Schwefelſäure findet ſich zum Theil zerſetzt mit Kohle und einer neu erzeugten harzähnlichen Maſſe gemengt.

Die Erfahrung, daſs bey der Deſtillation des Aethers, wenn ſie nicht zu weit getrieben wird, die Schwefelſäure unzerſetzt bleibt, haben wir den franzöſiſchen Chemikern zu verdanken. Sie fanden, daſs die in dem Deſtillirgefäſs rückſtändige Schwefelſäure noch eben ſo viel Alkali zu ſättigen im Stande war, als eine gleiche Menge der nämlichen Säure vor der Deſtillation geſättigt hatte, und hieraus zogen ſie den ſichern Schluſs, das im Schwefeläther ſelbſt, keine Schwefelſäure, weder im vollkommenen noch unvollkommenen Zuſtande vorhanden ſeyn könne. Herr Aſſeſſor Roſe beſtätigte dieſe Vermuthung durch entſcheidende Verſuche *). Er behandelte Schwefeläther mit Sal-

*) Allgem. Journal der Chemie von D. A. N. Scherer, 4ten Bandes 21ſtes Heft, S. 253.

peterſäure, und fand weder, wie Herr Hofrath Hildebrand behauptet, auf der Flüſſigkeit ſchwimmenden Schwefel, noch zeigte die Barytauflöſung einen Niederſchlag, welcher von Schwefelſäure herrührte; ſalpeterſaures Silber und Queckſilber aber gaben einen Niederſchlag, welcher nach genauer Unterſuchung von Kleeſäure herrührte.

Eben ſo wenig entſtand bey der Verbrennung des Aethers Schwefelſäure, welche mit der Barytauflöſung einen unauflöslichen Niederſchlag hätte hervor bringen müſſen, dieſer aber zeigte ſich nirgends.

Die Theorieen über die Bildung des Aethers ſind ſehr verſchieden. Macquer betrachtete denſelben als einen bloſs von ſeiner Wäſsrigkeit völlig befreyten Weingeiſt, dabey blieb aber die Erſcheinung der Kohle und des ſelbſt mit dem Aether zugleich übergehenden Waſſers unerklärt. Die richtigſte Theorie ſcheint mir folgende zu ſeyn. Der Weingeiſt wird durch die Vermiſchung mit der Schwefelſäure in den Stand geſetzt, eine höhere Temperatur anzunehmen, als er in ſeinem freyen Zuſtand, ohne ſich zu verflüchtigen, aufzunehmen vermögend iſt.

Dieſe höhere Temperatur bewirkt aber zugleich eine Zerſetzung deſſelben, ſo wie alle vegetabiliſche Stoffe, wenn ſie einer höhern Temperatur ausgeſetzt werden, eine Zerſetzung durch die Wärme erleiden. Der Sauerſtoff des Weingeiſtes verbindet ſich hauptſächlich mit dem Waſſerſtoff, wodurch Waſſer entſteht; und hierdurch wird ein Theil Kohle ausge-

ſchieden. Der übrige noch vorhandene Kohlenſtoff und Waſſerſtoff tritt mit einem Theil des Sauerſtoffs in eine Verbindung, welche als Aether erſcheint, dieſer geht mit einem Theil des Waſſers über, und die ausgeſchiedene Kohle bleibt, mit der Schwefelſäure gemengt, zurück. Da die Schwefelſäure hierbey keine Zerſetzung erleidet, ſo kann der Rückſtand noch oft mit Weingeiſt gemiſcht, und zu einer neuen Deſtillation der Naphtha angewendet werden. Bey weiter fortgeſetzter Deſtillation, ohne neu hinzu geſetzten Weingeiſt, zeigt ſich das gekohlte Waſſerſtoffgas, Weinöl, Waſſer, Eſſigſäure, und die im Rückſtande befindliche harzähnliche Maſſe. Dieſe Produkte werden nun entweder durch die Einwirkung der Schwefelſäure auf einen Theil des noch rückſtändigen, bey der Aetherbildung nicht zerlegten, Weingeiſts erzeugt, oder ſie entſtehen durch die gegenſeitige Einwirkung des vorhandenen Waſſers, der Schwefelſäure und der Kohle, auch iſt es möglich, daſs ein Theil des noch im Rückſtand vorhandenen Aethers eine Zerſetzung erleidet. Dieſs genau zu beſtimmen, erfordert noch nicht vorhandene Erfahrungen. Indeſs ſind uns doch die vorhandenen, auf einander wirkenden, chemiſch einfachen Stoffe bekannt, welche der Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff ſind. Die Schwefelſäure ſetzt einen Theil ihres Sauerſtoffs an ein Verhältniſs des Kohlen- und Waſſerſtoffs ab, welches mit dem Sauerſtoff Eſſigſäure zu bilden fähig iſt; die Schwefelſäure, welche hier, ſo wie bey ihrer Einwirkung auf die noch vorhandenen Stoffe, zum Theil ihres Sauerſtoffs be-

raubt wird, geht in den Zuſtand der ſchwefelichten Säure über, und entweicht in Gasform. Ein Theil ihres Sauerſtoffs geht mit dem Kohlen- und Waſſerſtoff in den Zuſtand des Weinöls, und des ſich im Rückſtand findenden Harzes über, endlich entweicht noch ein Theil des Kohlen- und Waſſerſtoffs, mit ſehr wenig Sauerſtoff verbunden *), und durch die Wärme in gasförmigen Zuſtand verſetzt, als gekohltes Waſſerſtoffgas.

Wird die Schwefelſäure in einem Verhältniſs wie 4 zu 1 mit dem Weingeiſt deſtillirt, ſo erſcheint äuſſerſt wenig Naphtha, und der Kohlen- und Waſſerſtoff des Weingeiſtes treten gröſsten Theils in den Zuſtand des gekohlten Waſſerſtoffgaſes zuſammen, welches durch die Behandlung mit oxygeniſirter Salzſäure, die einen Theil ihres Sauerſtoffs an die das Gas bildenden Stoffe abgibt, zerſtört wird, wobey ein ätheriſches Oel entſteht, das in gewiſſer Rückſicht dem Weinöl gleicht, nur hat es einen auffallenden dem Fenchelöl ähnlichen Geruch, ſein Geſchmack iſt ſüſs und brennend.

Die Güte des reinen Aethers beruht auf ſeinem eigenthümlichen reinen, nicht ſchwefelichten, Geruch; findet ſich letzterer, ſo wird der Aether auch zugleich

*) Guyton Morveau's Verſuche lehren, daſs nur der Diamant reiner Kohlenſtoff, ohne Verbindung mit dem Sauerſtoff, ſey. Nach ihm enthält die ſchwarze Kohle ſchon einen beträchtlichen Antheil Sauerſtoff. Da nun bey dieſer Deſtillation der Sauerſtoff in ſo groſser Menge vorhanden iſt, ſo kann ich mir nicht wohl denken, daſs der Kohlenſtoff in dem gekohlten Waſſerſtoffgaſe im völlig ungeſäuerten Zuſtande vorhanden ſeyn ſollte.

die Lackmustinktur röthen. Ob er durch eine nochmalige Rectification völlig vom Waſſer befreyt iſt, welches er bey der Behandlung mit verdünnter kohlenſaurer Kaliauflöſung in ſich aufgenommen hat, kann man dadurch finden, wenn man eine kleine Quantität deſſelben der mittlern Temperatur des Dunſtkreiſes in einem flachen Gefäſs ausſetzt. Der völlig reine Aether verflüchtigt ſich ſehr bald, ohne einen Rückſtand zu hinterlaſſen, war ihm aber Waſſer beygemengt, ſo wird dieſs zurück bleiben. Ob der Aether mit Weingeiſt gemiſcht iſt, zeigt ſich durch die Vermiſchung deſſelben mit Waſſer, welches höchſtens den achten Theil ſeines Umfanges von dem Aether aufnimmt. Iſt der Aether hingegen mit Weingeiſt gemiſcht, ſo wird er in weit gröſserer Menge davon aufgenommen.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800. 2ten Theils, 2ter Band, §. 188.

Handbuch der Chemie von eben demſelben, 1794. 2ter Th. §. 1863 — 1873.

Journal der Pharmacie von D. J. B. Trommsdorff, 3ten Bandes 2tes Stück.

Herrn Schraders Abhandlung über die Naphthen. S. 153.

Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie, von Hermbſtädt. 3ter Theil. 1808.

21) *Ammonium carbonicum. Alcali volatile carbonicum, vel ſiccum. Sal alcali volatile Salis ammoniaci.* (Kohlenſaures Ammonium, kohlenſaures Ammoniak, flüchtiges kohlenſaures Laugenſalz, mildes Ammonium.)

Man erhält das kohlenſaure Ammonium, wenn man den Salmiak *) mit verſchiedenen kohlenſauren alkaliſchen Stoffen behandelt. Der Wohlfeilheit wegen wählt man jetzt mehrentheils die Kreide, ſeltener das kohlenſaure Kali im unreinen Zuſtande, als Pottaſche. Die neue preuſs. Pharmacopoe ſchreibt als ein ſchickliches Verhältniſs zwey Theile Kreide und ein Theil Salmiak vor.

Zwey Theile völlig trockne feingeriebne Kreide werden mit einem Theil trocknen pulveriſirten Salmiak genau durchs Zuſammenreiben gemengt, in eine nicht zu groſse Retorte gebracht, deren Hals aber ſo weit als möglich ſeyn muſs, um mit ihr eine ebenfalls weithalſige Vorlage bequem in Verbindung bringen zu können; der Hals der letztern muſs ſo weit ſeyn, daſs man mit entblöſstem Arm bequem bis auf den Boden derſelben gelangen kann, um das kohlenſaure Ammonium, welches ſich an die Seitenwände der Vorlage oft ſehr feſt anlegt, leicht heraus nehmen zu können. Hat man eine gläſerne

*) Ein in Fabriken bereitetes Produkt, es iſt ein vollkommnes Neutralſalz, welches durch die Verbindung des aus dem faulen Urin, oder andern thieriſchen Theilen, abgeſchiedenen Ammoniums mit Salzſäure erhalten wird. Ein mehreres ſehe man unter folgender Nummer.

Retorte angewendet, so wird sie ins Sandbad gebracht, und völlig mit Sand umschüttet. Eine irdene Retorte hingegen ist vortheilhafter, weil man diese ins offene Reverberirfeuer bringen kann, wobey viel Feuerung und, wegen der schnelleren Beendigung der Arbeit, auch Zeit erspart wird. Man verbindet die Retorte luftdicht mit der gläsernen Vorlage, welches hier am besten mit einem aus weissem Bolus und Wasser verfertigten Teig geschieht, den man auf Leinwandstreifen streicht, mit diesen die Fugen zwischen Retorte und Vorlage luftdicht belegt, und mit Bindfaden noch fest umschnürt. Man fängt, wie bey jeder Sublimation, wenn das Zerspringen der Gefäse vermieden werden soll, mit gleichförmigem schwachen Feuer an, welches nach und nach verstärkt wird. Die innern Wände der Vorlage werden mit einem weisen Salzanflug bedeckt, welcher immer dichter wird, zugleich geht eine kleine Quantität wäsrichte Flüssigkeit über, welche von der dem Salmiak und der Kreide noch anhängenden Feuchtigkeit herrührt. So lange noch Ammonium übergeht, ist die Vorlage merklich warm, welches von den aus der Retorte übergehenden Dämpfen herrührt, die in der niedern Temperatur der Vorlage sich verdicken, und als konkretes kohlensaures Ammonium erscheinen, indem sie ihren Wärmestoff an die Vorlage absetzen. So lange also diese, zwar nicht hohe, aber doch von der äusern Luft beträchtlich verschiedene, Temperatur der Vorlage Statt findet, ist die Arbeit noch nicht beendigt, und sie ist erst dann als beendigt anzusehen, wenn beym starken Glühen der Kapelle oder

des untern Theils der irdenen Retorte im Reverberirfeuer die Temperatur der Vorlage nicht beträchtlich erhöht wird, doch darf man dieſen Feuergrad nicht eher anwenden, als bis man aus der Menge des ſchon herüber gegangenen Salzes nur noch auf eine kleine rückſtändige Quantität ſchlieſsen kann, weil ſonſt durch die ſchnelle und häufige Entwickelung der Dämpfe die Gefäſse zerſprengt werden können. Man findet dieſs ſchon bey allmählicher Verſtärkung des Feuers, wobey die Temperatur der Vorlage zugleich ſtufenweiſe erhöht wird, wenn die Arbeit noch nicht beendigt iſt, in dieſem Fall muſs die Feuerung ſogleich wieder gemäſsigt werden. Um ſich zu überzeugen, ob während der Arbeit das Lutum völlig luftdicht iſt, kann man eine mit ſtarker Salzſäure befeuchtete Glasröhre oder irgend einen andern Körper in die Nähe des Lutums bringen, wo dann, wenn wirklich ein kleiner Theil des dunſtförmigen Ammoniums, durch die Fugen dringt, ſichtbare weiſse Wolken entſtehen. Dieſs beruht darauf, daſs die dampfende Salzſäure mit dem dunſtförmigen Ammonium einen konkreten ſichtbaren Körper, den Salmiak hervor bringt, welcher aber in der Luft äuſserſt fein zertheilt erſcheint. Oft entweicht im Anfange eine ſo geringe Menge Ammonium, daſs es durch den Geruch kaum bemerkbar iſt, die Oeffnung erweitert ſich aber nach und nach, und es entweicht mehr, man hat alſo gleich im Anfange auf genaue Verſchlieſsung der Oeffnung zu ſehen. Doch rührt dieſs Entweichen, wenn das Lutum vorher ſonſt völlig luftdicht war, mehrentheils von zu ſtarker Feue-

rung her, wo die zu häufig übergehenden Dämpfe ſich einen Ausweg bahnen. In dieſem Fall muſs vorher das Feuer gemindert werden, ehe man auf ein genaues Verſchlieſsen der Oeffnung denkt.

Nach beendigter Arbeit wird die Geräthſchaft aus einander genommen, das kohlenſaure Ammonium von den Seitenwänden der Vorlage abgelöſt, und in feſt verſchloſſenen Gläſern aufbewahrt. In der Retorte findet ſich ſalzſaure Kalkerde, hat man aber zur Bereitung des kohlenſauren Ammoniums Pottaſche angewendet, ſo iſt der Rückſtand ſalzſaures Kali.

Der Salmiak beſteht aus Ammonium und Salzſäure, die Kreide beſteht aus Kalkerde und Kohlenſäure; durch eine doppelte Wahlverwandtſchaft verwechſeln dieſe Körper ihre Beſtandtheile gegenſeitig. Die Kalkerde hat in dieſer Temperatur eine nähere Verwandtſchaft zur Salzſäure als das Ammonium, ſie verbindet ſich daher mit jener, wodurch ſalzſaure Kalkerde (*Calcarea muriatica*) entſteht. Das Ammonium wird hierdurch abgeſchieden, in ſeinem reinen Zuſtande erſcheint daſſelbe aber nicht in konkreter Geſtalt, ſondern mit Wärmeſtoff verbunden in Gasform, hier aber wurde mit dem Ammonium zugleich die Kohlenſäure aus der Kreide frey, deren Stelle jetzt die Salzſäure einnimmt. Kohlenſäure und Ammonium treten daher in Verbindung, und ſtellen einen konkreten Körper, das kohlenſaure Ammonium, dar. Dieſe gegenſeitige Zerſetzung der Kreide und des Salmiaks findet aber nur in hoher Temperatur Statt, in niede-

rer Temperatur zerſetzen ſie ſich nicht, daher bemerkt man auch bey dem Zuſammenhangen der Kreide mit dem Salmiak keinen ammonialiſchen Geruch. Iſt zur Entbindung des Ammoniums nicht Kreide, ſondern Pottaſche, angewendet worden, ſo verhält es ſich anders. Die Pottaſche beſteht aus kohlenſaurem Kali und einigen andern fremdartigen Salzen. Kohlenſaures Kali und Salmiak zerſetzen ſich ſchon in niederer Temperatur gegenſeitig, und beym Zuſammenreiben beider zeigt ſich der ſtechende Geruch des frey gewordenen Ammoniums; die Antiologie iſt ganz der vorigen ähnlich. Es verbindet ſich die Salzſäure des Salmiaks mit dem Kali, woraus ſalzſaures Kali (*Kali muriaticum*) entſteht; die aus dem Kali frey gewordene Kohlenſäure verbindet ſich mit dem freyen Ammonium, wodurch kohlenſaures Ammonium entſteht. Der Rückſtand in der Retorte wird daher in dieſem Falle ſalzſaures Kali mit den der Pottaſche vorher beygemiſchten fremdartigen Salzen ſeyn.

Ueber die Natur des reinen Ammoniums ſehe man die folgende Nummer (*Ammon. carb. pyrooleoſ.*) nach. Verfälſchung kann mit dem kohlenſauren Ammonium nicht wohl vorgenommen werden. Sollte man es aus Fabriken erhalten, ſo könnte allenfalls eine Verfälſchung deſſelben mit einem Neutralſalze, z. B. Kochſalz oder Salmiak, Statt finden. Dieſs findet man, wenn man daſſelbe einer mäſsig hohen Temperatur ausſetzt, wo ſich das kohlenſaure Ammonium gänzlich verflüchtigen muſs, das Kochſalz wird zurück bleiben; der Salmiak läſst ſich zwar auch ver-

flüchtigen, erfordert aber eine weit höhere Temperatur. Man kann den Rückſtand auflöſen, und das ihm noch anhängende freye Ammonium mit Eſſigſäure (2.) ſättigen, hierauf etwas ſalpeterſaure Silberauflöſung (25.) zuſetzen, welche, im Fall wirklich Salmiak oder Kochſalz zugegen war, einen weiſsen käſichten Niederſchlag hervor bringen wird, indem ſich die Salzſäure dieſer Neutralſalze mit dem Silber verbindet, woraus ſalzſaures Silber entſteht.

Die Salpeterſäure, welche vorher das Silber aufgelöſt enthielt, verbindet ſich jetzt mit dem aus dem Kochſalz oder Salmiak ausgeſchiedenen Alkali, wodurch entweder ſalpeterſaures Natrum oder ſalpeterſaures Ammonium entſteht, welches in der Flüſſigkeit aufgelöſt bleibt.

Das kohlenſaure Ammonium muſs trocken und von weiſser Farbe ſeyn.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ter Th. 2ter Bd. S. 75.

Syſtem. Handbuch der geſammten Chemie, von eben demſelben, 1794. 1ſter Theil §. 424—427.

Syſtem. Grundriſs der allgem. Experimentalchemie von D. S. F. Hermbſtädt, 2te Auflage, 2ter Band, S. 33. etc.

Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie, von eben demſelben. 3ter Theil. etc.

22) *Ammonium carbonicum pyrooleoſum. Sal cornu cervi volatile.* (Brenzlichtölichtes Ammonium. Flüchtiges Hirſchhornſalz.)

Alle thieriſche Theile, die Fette ausgenommen, liefern, wenn ſie einer trocknen Deſtillation unterworfen werden, kohlenſaures Ammonium,

welches mit dem zugleich entstehenden empyreumatischen Oel imprägnirt ist. Ehemals bereitete man dieses Salz nur aus dem Hirschhorn, und davon hat es den damals passenden Namen flüchtiges Hirschhornsalz bis auf unsere Zeiten behalten, es mag nun aus Hirschhorn oder irgend einem andern thierischen Stoff bereitet worden seyn. Man wendet dabey die trockne Destillation am vortheilhaftesten aus einer eisernen tubulirten Retorte an, welche man mit Hirschhorn oder irgend einem andern beliebigen festen thierischen Körper bis zum vierten Theil anfüllt, und hierauf den Tubus mit einem aus gestossenen Schmelztiegelscherben, oder Sand und Bolus, verfertigten Teige völlig luftdicht verstreicht. Man mauert die Retorte in einen Reverberierofen, und verbindet den Hals derselben mit einer schicklichen Vorlage ebenfalls luftdicht, doch muss für eine Oeffnung gesorgt werden, durch welche die während der Destillation erzeugten Gasarten entweichen können. Diess kann nur bey einer tubulirten Vorlage leicht geschehen, wenn man in den Tubus derselben den kürzeren Theil einer zweyschenklichten Röhre kittet, deren anderer Theil in ein Gefäss mit Wasser geleitet ist. Doch kann man eine weit bequemere und zweckmäfsigere Vorrichtung, die mit weniger Umständen und Kosten verknüpft ist, mit Vortheil anwenden. Man nimmt eine Kruke, deren obere Oeffnung ungefähr 3 bis 4 Zoll im Durchmesser hat, auf diese Oeffnung wird ein abgesprengter Kolben luftdicht aufgekittet, und in die Mitte des Bauchs der Kruke bohrt man mit ei-

ner Feile ein so grofses Loch, dafs der Hals der Retorte einige Zolle weit in dieselbe hinein geht, auf der andern Seite der Kruke wird einige Zolle höher eine Oeffnung gebohrt, in welche das kürzere Ende einer rechtwinklicht gebogenen gläsernen Röhre, welche auch von Eisenblech oder Bley seyn kann, luftdicht eingekittet wird, und in den Boden wird ebenfalls ein Loch gebohrt, welches mit einem Stöpsel verschlossen wird. Am besten thut man, sich dergleichen Kruken bey dem Töpfer zu bestellen, wo man den Vortheil hat, dafs an jede Oeffnung zugleich ein anderthalb bis zwey Zoll langer Rand angebracht werden kann, welches besonders bey der Oeffnung zur pneumatischen Röhre, um dieselbe fest einzukitten, vortheilhaft ist. Man kittet nun den Hals der Retorte mit dem schon erwähnten Kitt luftdicht in die Oeffnung der Kruke. Das zweyte Ende der ebenfalls luftdicht eingekitteten pneumatischen Röhre wird in ein Gefäfs mit Wasser geleitet, aus welchem man, wenn dergleichen Röhren bey der Hand sind, eine zweyte Röhre leiten kann, welche entweder mit einem Schlauch oder mehreren Röhrenstücken so in Verbindung gesetzt wird, dafs dieselben zu einem Fenster des Laboratoriums hinaus geleitet werden können; dieses ist zwar nicht wesentlich nothwendig, aber es hat den grofsen Vortheil, dafs der Arbeiter durch den oft äufserst penetranten Gestank, welcher bey dieser Arbeit besonders im Grofsen Statt findet, nicht beläftigt wird. Wendet man eine eiserne tubulirte Retorte an, so hat man den Vortheil, dafs nach beendigter Arbeit und Abkühlung der Tubus

geöffnet, die verkohlten Theile heraus genommen, und neue Knochen- oder Hörnerſtücke hinein gebracht werden können, ohne daſs dabey die zuſammen geſetzte Vorlagegeräthſchaft aus einander genommen werden darf; denn ſollte die Kruke zu weit mit Flüſſigkeit angefüllt ſeyn, ſo kann man dieſe durch die untere Oeffnung, welche mit dem Stöpſel verſchloſſen iſt, ablaſſen. Doch kann man, in Ermangelung einer eiſernen Retorte, auch eine beſchlagene irdene anwenden, und in Ermangelung dieſer müſste die Arbeit im Sandbade in einer gläſernen Retorte vorgenommen werden, wobey aber der Aufwand an Feuerungsmaterialien ſehr beträchtlich iſt.

Man gibt nun im Anfange ſehr mäſsiges Feuer, und überhaupt arbeitet man weit vortheilhafter, wenn man während der ganzen Arbeit, bis gegen das Ende derſelben, die Feuerung mäſsig betreibt. Es erſcheint in dem auf die Oeffnung der Kruke geſtülpten Kolben ein im Anfang weiſser Anflug, welcher bey ſeiner Vermehrung immer mehr ins Gelbe fällt. Zugleich geht eine wäſſerichte Flüſſigkeit nebſt einem braunen übel riechenden empyreumatiſchen Oel über, welches letztere ſich auch beſonders bey zu ſtarker Feuerung in dem gläſernen Kolben zeigt, da es ſich bey gehörig mäſsigem Feuersgrade ſchon unten in der Kruke zu einer tropfbaren Flüſſigkeit verdickt, dieſs iſt auch der Fall mit der wäſſerichten Flüſſigkeit, welche bey zu groſser Hitze dampfförmig in den Kolben ſteigt, wo ſie ſich in Tropfen verdichtet, einen beträchtlichen Theil des konkreten ſublimirten Salzes auflöſt, und bey ihrem Herablau-

fen in die Kruke daſſelbe mit ſich nimmt. Gleichmäſsige Feuerung gewährt daher auch mehr konkretes Salz. Während der Arbeit entbinden ſich Gasarten, welche viel empyreumatiſches Oel in Dunſtform mit ſich wegführen, und dadurch nicht nur den ſehr ekelhaften Geruch, ſondern auch einen beträchtlichen Verluſt an Oel, veranlaſſen. Gröſsten Theils kann man dieſes verhindern, wenn man dieſe gasförmige Flüſſigkeiten auf die ſchon beſchriebene Art durch Waſſer ſtreichen läſst, in welchem das mehreſte Oel ſich abkühlt, und in tropfbar flüſſiger Form über dem Waſſer ſchwimmt, oft entweicht auch eine nicht unbeträchtliche Menge des Salzes in Dunſtform, welches, wie hernach gezeigt werden wird, kohlenſaures Ammonium iſt, dieſes verdichtet ſich ebenfalls in der Flüſſigkeit, und bleibt in derſelben aufgelöſt. Bedient man ſich des Woulfiſchen Apparats (9. Anm.), deſſen Flaſchen halb mit Waſſer gefüllt ſind, wobey das entwickelte Gas mehrere Male durch eine kalte Flüſſigkeit ſtreichen muſs, ſo ſetzt ſich in den Flaſchen nicht nur alles Oel und Ammonium ab, ſondern das Gas entweicht auch, ohne den auffallenden unangenehmen Geruch zu verbreiten. Drey mit einander in Verbindung geſetzte Flaſchen ſind dazu hinlänglich. Schon beym Anfange der Arbeit wird die Kruke beträchtlich warm, und dieſs bleibt ſie bis gegen das Ende derſelben, wo ſie kälter wird. Die wäſsrichten und ölichten Flüſſigkeiten gehen nämlich aus der Retorte in Dampfform über, in der Kruke verdichten ſie ſich zu tropfbaren Flüſſigkeiten, wobey Wärmeſtoff entbunden wird, welcher ſich der

Kruke mittheilt, ſo lange dieſe alſo mäſsig warm iſt, kann man auch überzeugt ſeyn, daſs die Deſtillation noch nicht beendigt iſt. Wird die Kruke nach und nach bey unterbrochener Feuerung kälter, ſo wird das Feuer bis zum Glühen der Retorte verſtärkt, und damit ſo lange fortgefahren, bis die von neuem erwärmte Kruke bey dieſem Feuergrade ſich wieder abkühlt. Jetzt iſt die Deſtillation als beendigt anzuſehen. Man läſst daher alles erkalten, um entweder von neuem friſche Knochen oder Hirſchhörner in die tubulirte Retorte zu bringen, oder, im Fall eine irdene angewendet werden muſste, die ganze Geräthſchaft aus einander zu nehmen, und die Produkte der Operation zu ſammeln.

In der Kruke findet ſich eine wäſsrichte mit vielem empyreumatiſchen Oel verunreinigte Flüſſigkeit *), welche kohlenſaures Ammonium aufgelöſt enthält. Das empyreumatiſche Oel, welches in groſser Menge vorhanden iſt, hat eine bräunlich ſchwarze Farbe, etwas dickliche Conſiſtenz, einen eigenen brandigen unangenehmen Geruch, und äuſserſt penetranten Geſchmack. In dem auf die Kruke geſtülpten gläſernen Kolben findet ſich ein ebenfalls mit brandigem Oel verunreinigtes Salz, welches kohlenſaures Ammonium iſt. Es ſtellt das brenzlicht ölichte kohlenſaure Ammonium (*Am-*

*) Wird dieſe Flüſſigkeit durch Filtration von dem Oele geſchieden, und in einer Retorte die Hälfte davon abdeſtillirt, ſo erhält man den *Liquor Ammonii pyro-oleoſi rectificatus* (rectificirter Hirſchhorngeiſt).

(*Ammonium carb. pyro-oleosum*) dar. Da es aber noch mit zu vielem Oele nicht gemischt, sondern gemengt ist, so muss es durch eine nochmalige Sublimation gereinigt werden. Diese veranstaltet man am bequemsten in einer Retorte mit Vorlage, welche wie bey der Destillation des kohlensauren Ammoniums (21.) einen weiten Hals haben muss, um das in der Vorlage angelegte Salz nach beendigter Arbeit bequem heraus bringen zu können. Die Vorlage darf im Verhältniss zur Menge des zu rectificirenden Salzes nicht zu gross seyn, weil sich dieses sonst nicht compact genug anlegt, und nur in sehr dünnen Lagen die ganze innere Fläche der Vorlage bedeckt. Man vermengt das zu reinigende Salz vorher mit gleichen Theilen Holzasche oder Kreide, welche das Oel gröfsten Theils verschlucken*). Die Sublimation läfst sich sehr gut, in gläsernen Retorten, im Sandbade vornehmen, das Salz erscheint jetzt mit mehr weifser Farbe, welche aber doch mit der Zeit wieder gelb wird. Es hat jetzt nicht mehr den Geruch nach brandigem Oel, sondern es nähert sich mehr dem ätherischen Oele (*Oleum animale Dippeli*). Es muss, seiner Flüchtigkeit wegen, in gut verschlos-

*) Man darf dieses nicht als eine chemische Verbindung des Oels mit diesen Körpern ansehen, sie saugen blos das Oel so in sich ein, wie ein Schwamm das Wasser. Ein auffallendes Beyspiel gibt hiervon die Thonerde, welche die Fettflecke sehr leicht aus dem Papier, den Kleidungsstükken u. s. w. wegbringt, indem sie das Fett einsaugt. Diese Erden enthalten aber doch das Oel und Fett nur mechanisch beygemengt, denn durch eine hohe Temperatur kann man sie, wenn die Fettigkeiten flüchtig sind, wie z. B. hier das brandige Oel, völlig davon befreyen.

fenen Gläfern, welche man mit Blafe verbindet, aufbewahrt werden.

Alle thierifche Stoffe, ausgenommen die Fette, liefern zwar durch eine trockne Deftillation die erwähnten Produkte, allein fie find nicht alle gleich vortheilhaft anwendbar, wenn es auf die Benutzung der dabey zu erhaltenden Produkte ankommt; fo liefern z. B. Klauen, Ziegen- und Ochfenhörner ein äufserft unreines Salz. Das Oel zeigt fich in fehr grofser Menge, und dicker Confiftenz, und die dabey erhaltene Flüffigkeit kann nur durch wiederholte Deftillationen von der grofsen Menge des ihr innig beygemengten Oels befreyt werden, übrigens ift der Geruch dabey weit unangenehmer und ekelhafter, als von andern thierifchen Stoffen. Am beften laffen fich zu diefer Arbeit Hirfchhörner, Elfenbeinfpäne, und am vortheilhafteften klein gehackte nicht ausgekochte Knochen anwenden; weiche thierifche Theile, z. B. geronnenes Blut, Muskeln u. f. w., blähen fich bey der Erhitzung fehr auf, fteigen oft über, oder zerfprengen wol auch die irdene Retorte.

Da fich diefes Ammonialfalz blofs in fo fern von dem unter voriger Nummer befchriebenen kohlenfauren Ammonium unterfcheidet, als es mit thierifch ölichten Theilen imprägnirt ift, fo läfst fich daffelbe weit vortheilhafter in gröfserer Menge und mit weniger Mühe bereiten, wenn man bey der unter voriger Nummer befchriebenen Bereitung des kohlenfauren Ammoniums dem Gemenge aus zwey Theilen Kreide, und einem Theil Salmiak,

ungefähr den 60 bis 70ſten Theil ſeines ganzen Gewichts, des bey der jetzt beſchriebenen Deſtillation erhaltenen empyreumatiſchen Oels zuſetzt, dieſes geht mit dem kohlenſauren Ammonium zugleich über, vermiſcht ſich mit demſelben, und dieſes iſt nun von einem durch nochmalige Sublimation erhaltenen Hirſchhorn- oder Knochenſalze nicht zu unterſcheiden.

Das Ammonium wird bey der trocknen Deſtillation thieriſcher Theile nicht als Edukt ausgeſchieden, ſondern es wurde während der Operation erzeugt. Ich halte es nicht für überflüſſig, mich etwas weitläuftig über die Erzeugung des Ammoniums zu erklären, da dieſelbe in verſchiedener Hinſicht eine der merkwürdigſten chemiſchen Operationen iſt.

Das Ammonium erzeugt ſich bey der Fäulniſs aller thieriſchen Stoffe. Hier eine vollſtändige Theorie über die faule Gährung zu führen, würde mich viel zu weit führen, daher werde ich mich bemühen, ſie in möglichſter Kürze und Deutlichkeit aufzuſtellen.

So weit jetzt unſere Zerlegungskunſt der Körper reicht, wiſſen wir, daſs alle verſchiedentlich gearteten thieriſchen Stoffe, den Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff enthalten, hierzu iſt noch der Salpeterſtoff zu rechnen, welcher einen Hauptbeſtandtheil der thieriſchen Körper ausmacht, doch iſt er, da er nicht im Fette enthalten iſt, zu den allgemein im Thierreiche verbreiteten Stoffen nicht zu rechnen; der Schwefel und Phosphor ſind ebenfalls Beſtandtheile des thieri-

schen Körpers. Die soliden Theile, z. B. Knochen, Horn, Muskelfasern u. s. w. enthalten besonders noch Phosphor, Phosphorsäure und kohlensaure Kalkerde. Zur Fäulniss wird erfordert*): 1) eine nicht zu niedere Temperatur, 2) Zufluss der atmosphärischen Luft, und 3) eine gehörige Menge Feuchtigkeit. Sind diese Bedingungen erfüllt, so geht durch die Einwirkung des Sauerstoffs aus der atmosphärischen Luft, und der Wärme, eine Zersetzung des Körpers vor sich. Der Sauerstoff der atmosphärischen Luft wirkt auf die vorhandenen säuerungsfähigen Stoffe, ob er sich gleich nicht bis zur völligen Sättigung damit zu verbinden scheint, denn blos ein Theil des Kohlenstoffs erscheint völlig mit Sauerstoff gesättigt, als kohlensaures Gas, welches bey dem Anfange der Gährung sich zeigt. Ein Theil des Wasserstoffs verbindet sich mit dem Kohlenstoff, mit dem Phosphor und mit dem Schwefel, wodurch drey verschiedene durch die Wärme in Gaszustand versetzte Produkte entstehen, nämlich das gekohlte Wasserstoffgas, das geschwefelte Wasserstoffgas (24.) und gephosphorte Wasserstoffgas. Diese entweichen und verursachen den bey der Fäulung auffallenden ekelhaften Geruch. Der vorhandene Salpeterstoff geht mit einem Theil des Wasserstoffs in Verbindung, woraus das Ammonium entsteht, dieses würde aber nicht in konkreter Form, sondern als Gas erscheinen, wenn es nicht Gelegenheit hätte, Kohlensäure in sich auf-

*) Hermbstädts Grundriss der allgem. Experimental-Chemie. 2te Aufl. 4ter Theil, etc.

zunehmen, daher erscheint es bey dieser Operation auch in kohlensaurem Zustande. Da es hier aber nur nach und nach in sehr kleinen Mengen entstehen kann, welche durch die Wärme und die entweichenden Gasarten gröfsten Theils mit verflüchtigt, und in der Luft vertheilt werden, daher man auch schon in mäfsiger Entfernung von einem faulenden thierischen Körper die Gegenwart des Ammoniums bemerken kann, so ist es in der nach beendigter Fäulnifs rückständigen Erde nicht mehr zu finden. So werden nach und nach alle vorher in konkreter Form vorhandene Theile des thierischen Körpers verflüchtigt, und es bleibt nichts als etwas kohlensaure und phosphorsaure Kalkerde übrig.

Durch die trockne Destillation erzeugt sich ebenfalls Ammonium, wenn nämlich der, der Zerlegung unterworfene, thierische Körper den Salpeterstoff enthielt. Doch sind die übrigen Produkte sehr von den bey der Fäulnifs erzeugten verschieden, und wir erhalten blofs das kohlensaure Ammonium; das schon erwähnte brandige Oel und Wasser. Unterwerfen wir die dabey entwickelten Gasarten einer nähern Prüfung, so charakterisiren sie sich, als kohlensaures Gas und gekohltes Wasserstoffgas. Im Rückstande finden wir unzerstörte Kohle und phosphorsaure und kohlensaure Kalkerde. Diese beiden Operationen der Fäulnifs und die trockne Destillation thierischer Körper liefern einen merkwürdigen Beweis, wie mannigfaltig verschiedene Körper durch den Zusammentritt ein und derselben chemisch einfachen Stoffe gebildet werden können,

wenn diese unter verschiedenen Umständen und in verschiedenen, oft wenig differenten, Verhältnissen sich vereinigen. Dieselben Stoffe, welche bey der Fäulniss vorhanden sind, sind auch bey der trocknen Destillation gegenwärtig, nur in verschiednen quantitativen Verhältnissen. Denn bey der Fäulniss ist mehr Sauerstoff und Wasserstoff vorhanden, da sie ohne Zufluss der Luft und der Gegenwart des Wassers nicht vor sich gehen kann. Bey der trocknen Destillation thierischer Körper verbindet sich ein Theil des im Körper selbst enthaltenen Sauerstoffs mit dem Kohlenstoff, wodurch Kohlensäure entsteht, welche, durch die Wärme in Gasform versetzt, entweicht. Der Wasserstoff verbindet sich ebenfalls mit dem Sauerstoff, wodurch Wasser gebildet wird, doch kann wegen Mangel an Sauerstoff nicht aller Wasserstoff vollkommen gesäuert werden, er verbindet sich daher zum Theil auch mit dem Salpeterstoff, welche Verbindung das Ammonium darstellt, dieses nimmt Kohlensäure in sich, und erscheint theils als ein konkretes kohlensaures Ammonium, theils wird es von dem entstandenen Wasser aufgelöst. Der Wasserstoff geht nun auch noch mit einem Theil des Kohlenstoffs eine wenig gesäuerte Verbindung ein, die, durch den Wärmestoff expandirt, das gekohlte Wasserstoffgas darstellt; endlich entsteht noch durch den Zusammentritt eines Theils Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff das brandige Oel. Die in der Retorte rückständige thierische Kohle besteht, wie schon erwähnt ist, aus kohlensaurer und phosphorsaurer Kalkerde, mit

einem beträchtlichen Antheil Kohle verbunden, diese Kohle konnte wegen Mangel an Sauerstoff keine weitere Verbindung eingehen, und blieb daher wegen ihrer Feuerbeständigkeit in der Retorte zurück.

Der berühmte Chemiker Berthollet *) hat, als Produkt der trocknen Destillation thierischer und einiger Pflanzenkörper, auch noch eine eigne Säure entdeckt, welche er *Acide zoonique* **) nennt. Sie findet sich in der Flüssigkeit mit dem Ammonium verbunden, und es wäre zu schliefsen, dafs sie auch in dem konkreten Ammonium, welches bey dieser Arbeit erhalten wird, vorhanden sey, wenn Berthollet nicht als charakterisirende Eigenschaft derselben angegeben hätte, dafs sie mit den Alkalien nicht krystallisirbare Salze bilde. So wohl die trockne Destillation thierischer Stoffe, als die faule Gährung derselben, wendet man in besonders dazu eingerichteten Fabriken zur Bereitung des Salmiaks an. Man läfst z. B. Harn faulen, wobey das erzeugte Ammonium in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Der gefaulte Harn wird einer Destillation unterworfen, bey welcher das Ammonium mit der Flüssigkeit zugleich übergeht. Die Flüssigkeit sättigt man mit Salzsäure, wo sich das Ammonium mit der Säure verbindet, es wird jetzt alles bis zur Trockne abgeraucht, das trockne Salz, welches der Salmiak, (salzsaures

*) Allgemeines Journal der Chemie, von D. A. N. Scherer, Bd. 1. Heft 2. S. 197.

**) Herr D. Scherer schlägt für den deutschen Namen zoonische Säure vor.

Ammonium) (*Ammonium muriaticum*) ist, wird entweder, um es von den noch anhängenden schleimichten thierischen Theilen, welche bey der Destillation mit übergerissen wurden, zu befreyen, einer Sublimation unterworfen, wobey diese Theile völlig zerstört werden, oder man löst es von neuem auf, und reinigt es durch die Krystallisation. Hat man das Ammonium durch die trockne Destillation erhalten, so ist zur Reinigung des Salmiaks die Sublimation nothwendig, um denselben von den noch in grosser Menge anhängenden brandichten Oel zu befreyen, welches durch blosse Krystallisation nicht leicht geschehen kann. Dem Apotheker ist die Selbstbereitung des Salmiaks in merkantilischer Hinsicht nicht zu empfehlen, da er nur im Grosen vortheilhaft bereitet werden kann. Doch ist es wegen der nicht seltenen Verfälschung des Salmiaks mit andern Salzen, so wie auch deshalb, um ihn in gröserer Reinheit darzustellen, dem Apotheker Pflicht, den zum innerlichen Gebrauch bestimmten durch eine nochmalige Auflösung und Krystallisation zu reinigen.

Diese nämlichen Fabriken liefern auch oft das Hirschhornsalz, oder *Ammonium carb. pyro-oleos.*: und die Prüfungsmittel auf seine Güte und Reinheit sind die nämlichen, welche unter voriger Nummer bey dem kohlensauren Ammonium bereits angeführt worden sind.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800. 2. Th. 2. Bd. S. 79.

Pract. Verbesserungen chemisch pharm. Operationen von J. F. A. Göttling, 1789. S. 72—90.

Grundriss der theoret. experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbstädt. 3ter Theil. 1808.

22) *Ammonium muriaticum martiatum. Flores salis ammoniaci martialis. Sal ammoniacus martialis. Ferrum ammoniacale.* (Eisenhaltiger Salmiak. Eisensalmiakblumen.)

Die neue preufs. Pharmacopoe gibt unter allen jetzt vorhandenen Vorschriften zur Bereitung dieses Eisensalzes die zweckmäfsigste und beste.

Man löse zwey Theile Eisen in einer Mischung aus 2 Theilen Salzsäure und einem Theil Salpetersäure auf. Die Auflösung geht schon in der Kälte ziemlich lebhaft vor sich, doch kann sie durch wenige Wärme unterstützt werden. Während derselben zeigen sich häufig rothe Dämpfe, welche von entweichendem salpeterhalbsauren Gas (10.) herrühren. Nach vollendeter Auflösung werden 12 Theile Salmiak, welche vorher in einer hinlänglichen Menge kochenden Wassers aufgelöst worden, damit gemischt, worauf alles bis zur Trockne abgedampft wird, welches in einem eisernen Kessel geschehen kann, wenn anders die vorher bereitete Eisenauflösung keine überschüssige Säure mehr enthält. Die trockne Masse wird in eine geräumige weithalsige Retorte gebracht, welche ohne Vorlage in einem Sandbade einem Anfangs schwachen, nach und nach bis zum Rothglühen des Retortenbodens verstärkten, Sublimationsfeuer ausgesetzt wird. Die Retorte mufs 3 bis 4 Zoll höher mit Sand umschüttet werden, als die in derselben befindliche Masse reicht. Das schwache Feuer im Anfange ist nicht nur deshalb nöthig, um das Zerspringen der Retorte durch die schnelle Er-

hitzung zu vermeiden, ſondern auch um der noch bey der Maſſe befindlichen Feuchtigkeit zum Verdunſten Zeit zu laſſen, weil durch eine zu ſchnelle Expanſion der Wäſsrigkeit die Retorte ebenfalls zerſprengt werden kann. Es zeigt ſich bey nach und nach verſtärktem Feuer ein pomeranzenfarbener Anflug, in dem obern Theil der Retorte, und es wird endlich bey hinlänglich verſtärkter Hitze alles bis auf einen geringen Rückſtand aufgetrieben. Man hat während der Arbeit darauf zu ſehen, daſs durch den aufſteigenden Sublimat der hintere Theil des Retortenhalſes, wo der Sublimat ſich am häufigſten anlegt, nicht völlig verſtopft werde, weil ſonſt der durch die Hitze in Dämpfe verwandelte Salmiak die Retorte zerſprengen würde. Bey einer weithalſigen Retorte hat man dieſs, wenn die Maſſe nicht zu voluminös iſt, nicht zu befürchten; müſste man aber in Ermangelung einer ſolchen eine enghalſige anwenden, ſo kann man dem Verſtopfen dadurch vorbeugen, daſs man von Zeit zu Zeit mit einem ſtarken eiſernen vorher erwärmten Drahte die Oeffnung ſondirt, und den ſich an einem Orte zu dick anſetzenden Sublimat abſtöſst, welches, da der Salmiak ſich jederzeit erſt in dünnen Nadeln abſetzt, welche nur nach und nach durch die Zuſammenhäufung compact werden, ſehr leicht geſchehen kann. Nachdem ſich alles ſublimirt hat, wird die Retorte behutſam zerſchlagen; auf dem Boden derſelben findet ſich noch etwas weniges einer ſchwarzbraunen Maſſe, welche falzſaures Eiſen iſt. Um bey dem Zerſchlagen der Retorte den Sublimat nicht mit Glasſplittern zu verunreinigen, iſt

folgender Handgriff, deſſen ich mich bey jeder Gelegenheit mit Vortheil bediene, ſehr zu empfehlen. Man erhitzt die Retorte da, wo ſich der Sublimat angeſetzt hat, ſo ſtark als möglich, und hierauf windet man ſchnell einen naſſen Leinwandſtreifen ſpiralförmig um dieſelbe herum. Dieſs muſs jedoch ſehr geſchwind geſchehen, wenn das Glas noch glühend heiſs iſt, allenfalls kann man auch bloſs etwas kaltes Waſſer darauf gieſsen. Das Glas zerſpringt jetzt gleichförmig ohne Splitter. Das Ablöſen der Glasſcherben von dem compakten Kuchen hat ebenfalls oft Schwierigkeiten, welchen man entgeht, wenn man denſelben mäſsig erwärmt, wo ſich dann die Glasſcherben mit einem Meſſer ziemlich leicht abſtoſsen laſſen, ohne zu ſplittern. Im Anfange ſteigt der Salmiak mit weniger Eiſentheilen gemiſcht auf, als gegen das Ende der Arbeit, dieſs gibt ihm ein ſehr ſchönes couleurtes Anſehen, welches aber zugleich beweiſt, daſs das Präparat von ungleichem Eiſengehalt iſt. Es muſs daher vor dem Gebrauch zerrieben und gleichförmig gemengt werden.

Die bisher übliche und gewöhnliche Bereitung der eiſenhaltigen Salmiakblumen beſteht darin, daſs man 1 Theil Eiſenkalk, wozu der Blutſtein (*lapis haematitis*) anwendbar iſt, nach den hierzu ſehr verſchiedenen Vorſchriften mit 4, 8 bis 16 Theilen Salmiak genau mengt, und dieſes Gemenge ganz auf die vorher beſchriebene Art einer Sublimation unterwirft. Es entbindet ſich dabey zuerſt ätzendes Ammonium, hierauf ſteigt der Sublimat auf, und als Rückſtand bleibt, wie im vorigen Fall, etwas ſalzſaurer Eiſen-

kalk. Statt des ſchon verkalkten Eiſens wendet man zuweilen auch metalliſches an, und in dieſem Fall entbindet ſich mit dem Ammonium zugleich Waſſerſtoffgas.

Herr Apotheker Borberg *) in Nidda gibt eine Methode an, den eiſenhaltigen Salmiak durch die Kryſtalliſation zu bereiten. Er miſchte 4 Unzen Salmiak, 3 Drachmen Blutſtein und 2 Drachmen concentrirte Salzſäure mit Zuſatz von einer Unze Waſſer in einer Reibſchale zuſammen, ließs das Gemiſch in einem gläſernen Gefäſs 24 Stunden in gelinder Wärme, löſte hierauf die Maſſe in einer hinlänglichen Menge Waſſer auf, filtrirte die Flüſſigkeit, und überließs ſie der Kryſtalliſation, durch welche er einen ſehr ſchönen kryſtalliſirten eiſenhaltigen Salmiak erhielt. Wenn der Salmiak nach dieſer Bereitung das Eiſen in hinlänglicher Quantität enthält, ſo würde dieſe Methode ſehr zu empfehlen ſeyn.

Der eiſenhaltige Salmiak iſt ein dreyfaches Salz, welches aus Ammonium, Salzſäure, und Eiſenkalk beſteht, oder mit andern Worten, es iſt eine innige Miſchung aus Salmiak und ſalzſaurem Eiſenkalk.

Nach der erſten Vorſchrift wird dieſer ſalzſaure Eiſenkalk durch unmittelbare Auflöſung des Eiſens in Salzſäure erhalten. Die gegenwärtige Salpeterſäure dient bloſs zur Oxydation des metalliſchen Eiſens, indem ſie einen Theil ihres Sauerſtoffs an daſſelbe abſetzt, wodurch dieſes vollkommen oxydirt, und von der Salzſäure aufgelöſt wird. Die ihres

*) Journal der Pharmacie von D. J. B. Trommsdorff, 1. Bd. 2tes Stück, S. 227.

Sauerſtoffs zum Theil beraubte Salpeterſäure erſcheint nun als ſalpeterhalbſaures Gas, welches entweicht. Die Auflöſung ſtellt alſo eine Verbindung des vollkommnen Eiſenoxyds mit der Salzſäure dar. Dieſe wird nun mit dem Salmiak in Verbindung gebracht, und um die innigſte Vereinigung beider Salze zu bewirken, wird die bis zur Trockne abgerauchte Maſſe einer Sublimation unterworfen. Der Rückſtand, welcher ſich auf dem Boden des Sublimirgefäſses findet, iſt überflüſſiges ſalzſaures Eiſen, welches nicht mit in die Verbindung eingehen konnte, dieſes iſt ſehr leicht auflöslich im Waſſer, und zieht ſogar die Feuchtigkeit aus der Luft an, wobey es zerflieſst, und nichts weiter als eine wäſsrichte Auflöſung des ſalzſauren Eiſens darſtellt, es war in dieſem Zuſtande ehemals wegen ſeiner dicklichen Conſiſtenz unter dem Namen Eiſenöl (*Oleum martis*) officinell, und kann auch jetzt zu verſchiedenen Eiſenpräparaten angewendet werden.

Bey der zweyten Bereitung wird der Salmiak in der Hitze durch das Eiſenoxyd zum Theil zerſetzt. Das Eiſenoxyd verbindet ſich mit der Salzſäure, wodurch das Ammonium frey wird, und in Gasform entweicht. Es iſt nun ebenfalls ein Gemenge aus Salzſäure, Eiſenoxyd und Salmiak entſtanden, deſſen innige Verbindung durch die Sublimation befördert wird. Eine zu groſse Menge Eiſenoxyd iſt hierbey nachtheilig, weil daſſelbe eine verhältniſsmäſsige Menge Salmiak zerſetzt, wodurch eine ſehr überflüſſige Quantität ſalzſaures Eiſenoxyd entſteht, welches gar nicht von dem noch vorhandenen unzerſetzten

Salmiak aufgenommen werden kann. Das mehreſte bleibt daher als Rückſtand auf dem Boden der Retorte. Das Verhältniſs von 16 Theilen Salmiak gegen 1 Theil Eiſenoxyd iſt das zwekmäſsigſte und beſte. Wird ſtatt des Eiſenoxyds metalliſches Eiſen genommen, ſo bedarf dieſs einer vorhergehenden Oxydation, ehe es von der Salzſäure aufgenommen werden kann. Dieſe erlangt es durch das Waſſer, welches der Salmiak auch noch in ſeinem ſublimirten Zuſtande enthält. Dieſes Waſſer ſetzt ſeinen Sauerſtoff an das metalliſche Eiſen ab, wodurch dieſes oxydirt wird und nun mit der im Salmiak enthaltenen Salzſäure in Verbindung treten kann. Der durch die Zerſetzung des Waſſers frey gewordene Waſſerſtoff wird durch die Wärme expandirt und entweicht mit dem aus dem Salmiak entbundenen Ammonium zugleich in Gasgeſtalt.

Die von dem Herrn Borberg empfohlne Bereitungsart iſt aus dem ſchon geſagten leicht erklärbar. Das in dem Gemenge befindliche Eiſenoxyd wird von der zugeſetzten Salzſäure aufgelöſet. Das hierdurch entſtandene ſalzſaure Eiſen tritt mit dem Salmiak in Verbindung, und conſtituirt den eiſenhaltigen Salmiak. Dieſe letzte Bereitungsart ſcheint mir in ſo fern den Vorzug vor den übrigen zu verdienen, weil hierdurch immer ein an Eiſengehalt gleichförmiges Salz erhalten werden muſs, wenn anders der Salmiak auf dieſem Wege ſo viel ſalzſaures Eiſen in ſich aufzunehmen im Stande iſt, als auf dem Wege der Sublimation. Bey der Sublimation kann deſshalb der Eiſengehalt nie genau beſtimmt werden, weil bey ei-

dem etwas länger fortgesetzten Feuer noch salzsaures Eisen aufsteigt, welches sich dem eisenhaltigen Salmiak blofs mechanisch beymengen wird. Durch eine zu früh unterbrochene oder zu lange fortgesetzte Sublimation mufs daher das Präparat immer ungleich ausfallen.

Eine fehlerhafte Bereitung des eisenhaltigen Salmiaks kann nur in so fern Statt finden, als er zu viel oder zu wenig Eisen enthält. Seine gewöhnliche Farbe ist ein lebhaftes Orange. Ist dieses sehr licht, so ist der Eisengehalt geringe, da hingegen eine dunkel braunrothe Farbe einen sehr beträchtlichen Eisengehalt anzeigt, im letztern Fall zieht auch das Salz weit leichter die Feuchtigkeit aus der Luft an sich. Der saffranähnliche Geruch ist dem eisenhaltigen Salmiak eigenthümlich.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800. 2ter Th. 2ter Bd. S. 298.

Handbuch der Chemie von eben demselben 1795, 3ter Theil §. 3032—3034.

Grundrifs der theoret. und experimentellen Pharmacie etc. von D. S. F. Hermbstädt, 3ter Theil.

24) *Aqua sulphurata acidula. Liquor vini probatorius Hahnemanni.* (Hahnemannische Weinprobe.)

Die vom Herrn D. Hahnemann angegebene Weinprobe ist eines der nützlichsten Reagentien gegen sehr viele der Gesundheit nachtheilige Verunreinigungen mehrerer Nahrungsmittel durch Metalle. Die Möglichkeit, dafs verschiedene sauer gewordene

weifse Weine durch einen Zufatz von Bleyoxyd von fchlechtdenkenden Weinhändlern ihren vorigen Gefchmack zum Theil wieder erhalten können, leitete Herrn D. Hahnemann zur Angabe eines Mittels, durch welches die Gegenwart des Bleyes in dem Weine untrüglich dargethan werden kann. Ob nun gleich nach den Erfahrungen vieler Chemiker unter mehrern hundert Sorten Weinen, oft nicht eine einzige bey der Unterfuchung bleyhaltig befunden wird, und daher der Verdacht der Verfälfchung der Weine durch Bley ungegründet zu feyn fcheinet, fo beweifen doch andere, obgleich fehr feltene, Fälle, dafs diefelbe wirklich Statt findet. Auch können aufser dem Weine viele andere Nahrungsmittel durch fchädlichen Metallgehalt ganz ohne vorfätzlichen Betrug vergiftet feyn. Wir dürfen nur unfere Aufmerkfamkeit auf die zu deren Bereitung und Aufbewahrung beftimmten Gefäfse richten, welche oft von Kupfer, Meffing, mit Bley verfetzten Zinn verfertigt find, der allgemein gebräuchlichen durch Bleyoxyd glafurten irdenen Gefchirre nicht zu gedenken. Ob es nun gleich ins Lächerliche fällt, bey jeder im irdenen mit Bley glafurten Topf gekochten Suppe eine Bleyvergiftung zu befürchten, fo treten doch Fälle ein, in welchen diefelbe wirklich zu vermuthen ift, die Verunreinigung braucht gerade nicht durch Bley, fie kann durch ein anderes Metall gefchehen feyn, und in diefer Hinficht ift uns die erwähnte Weinprobe fehr nützlich, befonders aber die genaue Kenntnifs derfelben dem Apotheker und Arzt unentbehrlich, weshalb auch eine fehr zweckmäfsige Vorfchrift

zur

zur Bereitung derſelben in der neuen preuſs. Pharmacopoe ihren Platz mit Recht behauptet, wenn ſie auch nicht als Medikament in Anwendung gebracht werden kann. In ein Pfundglas bringe man 16 Unzen deſtillirtes Waſſer, und hierzu ſchütte man 2 Drachmen zerriebene geſchwefelte Kalkerde (28.) mit eben ſo viel Weinſteinſäure (17.), man verſtopfe das Glas ſogleich, und ſchüttele es ſo lange anhaltend ſtark, bis bey einiger Ruhe kein Aufſteigen von Luftblaſen in der Flüſſigkeit mehr bemerkbar iſt. Nach der Vorſchrift der Pharmacopoe ſoll die Flüſſigkeit ſo lange ruhig ſtehen bleiben, bis dieſelbe völlig abgeklärt iſt, die waſſerhelle Flüſſigkeit wird vom Bodenſatze, ohne filtrirt zu werden, in ein anderes Glas gegoſſen, in welches vorher eine halbe Unze zerriebene Weinſteinſäure gebracht wurde, das Glas wird mit einem gut paſſenden Pfropfen genau verſchloſſen und mit Blaſe feſt verbunden.

Herr D. Hahnemann liefert auſser der in der preuſs. Pharmacopoe aufgenommenen Vorſchrift noch eine zweyte, welche ſich von der erſtern durch ihren geringeren Gehalt an Weinſteinſäure unterſcheidet, und zur Unterſuchung ſolcher Flüſſigkeiten dient, die ſchon ſelbſt eine beträchtliche Quantität freyer Säure enthalten, wie z. B. die weiſsen Weine, der Eſſig u. ſ. w. Man bringt in eine zwey Pfund haltende Flaſche, in welcher 16 Unzen deſtillirtes Waſſer ſich befinden, 2 Drachmen zerriebene geſchwefelte Kalkerde, ſetzt hierauf noch 7 Drachmen fein gepülverten, gereinigten Weinſtein hinzu, verſtopft das Glas, und ſchüttelt es zehn Minuten lang

anhaltend. Man läfst nun, wie oben, die Flüffigkeit durch Ruhe fich abklären, und füllt fie entweder fo, oder nachdem fie fchnell filtrirt worden ift, in kleine Zwey-Unzengläfer, in deren jedes man vorher fechs Tropfen reine Salzfäure gebracht hat. Die Gläfer werden genau mit gut paffenden Stöpfeln verfehen, und entweder mit Blafe feft verbunden, oder mit Siegellack luftdicht verkittet.

Wenn die Flüffigkeit vorher lange genug ruhig geftanden hat, fo ift das Filtriren derfelben nicht nöthig, welches wo möglich vermieden werden mufs, weil dabey die Flüffigkeit durch die Berührung mit der Luft eine Zerfetzung erleidet, diefe findet auch bey wiederholtem Oeffnen des Glafes Statt, worin fie aufbewahrt wird. Herrn D. Hahnemanns Methode, diefe Probeflüffigkeit in kleinen Gläfern aufzubewahren, ift daher fehr zu empfehlen, denn ift diefelbe in einem einzigen grofsen Glafe aufbewahrt, fo wird bey öfterem Aufmachen die ganze Flüffigkeit eine Zerfetzung erleiden, da diefs im erfteren Fall nur mit kleinen Quantitäten der Fall feyn kann.

In der Aetiologie der gefchwefelten Kalkerde (28.) und Alkalien (57.) ift bewiefen, dafs diefs keine einfachen Verbindungen des Schwefels mit den alkalifchen Stoffen find, fondern dafs hierzu der gefchwefelte Waffer ftoff (Hydrothionfäure) nothwendig ift, ohne welchen diefe Verbindungen nicht Statt finden können, ich behalte aber den Namen gefchwefelte Kalkerde, und gefchwefeltes Alkali defshalb hier bey, weil es uns für jetzt noch an einer fchicklichen deutfchen Benennung mangelt, durch welche

wir diese dreyfache Verbindung von Schwefelwasserstoff, Schwefel und Alkali bezeichnen können, und ich den Anfängern der Chemie, und der französischen Sprache Unkundigen, durch die französischen Namen *Sulphure hydrogené* eine falsche Idee von dem dadurch bezeichneten Körper beyzubringen befürchten muss, da er bisher gewohnt war, diesen Körper unter dem Namen geschwefelte Kalkerde oder Alkali sich ins Gedächtniss zu rufen. Der offene Kopf wird dabey nichts verlieren, da die französischen die Sache genau bezeichnenden Namen bey der Abhandlung über diese Verbindungen ebenfalls mit angeführt sind. Wird zu der Verbindung des Schwefelwasserstoffs (der Hydrothionsäure) mit Kalkerde und Schwefel eine Säure gebraucht, so verbindet sich die Säure mit der Kalkerde, aus welcher nun so wohl der Schwefel als der Schwefelwasserstoff abgeschieden wird. Der Schwefel fällt aus der Flüssigkeit zu Boden, der Schwefelwasserstoff (die Hydrothionsäure) hingegen, welcher sich mit der durch die Verbindung der Kalkerde mit Säure frey gewordenen Wärme verbindet, und hierdurch gasförmig erscheint, wird von dem Wasser eingeschluckt, welches nun eine Auflösung des Schwefelwasserstoffs und des aus der Kalkerde und der Säure entstandenen Mittelsalzes darstellt.

Im gegenwärtigen Fall, wo zur Zersetzung der geschwefelten Kalkerde die Weinsteinsäure angewendet wurde, bleibt die entstandene weinsteinsaure Kalkerde unaufgelöst, und die überstehende Flüssigkeit kann, ausser dem geschwefelten Wasserstoff (der Hydrothionsäure), nichts als etwas in Ueberschuss

zugesetzte Weinsteinsäure enthalten, deren Gegenwart, wie nachher gezeigt werden soll, hier nothwendig ist, weshalb auch die Menge derselben durch neuen Zusatz vermehrt wird. Der nach dem Schütteln der Flüssigkeit sich zeigende Bodensatz wird also aus Schwefel und weinsteinsaurer Kalkerde bestehen, da hingegen die Flüssigkeit ausser etwas freyer Säure nur den Schwefelwasserstoff (die Hydrothionsäure) aufgelöst enthält. Anders verhält sich aber diese Flüssigkeit, wenn die Zersetzung der geschwefelten Kalkerde nicht durch Weinsteinsäure, sondern durch Weinstein, vorgenommen ist. Der Weinstein besteht aus Kali, welches mit Säure übersättigt ist. Der Ueberschuss an Säure verbindet sich mit der Kalkerde zu weinsteinsaurem Kalk, welcher als sehr schwer auflöslich zu Boden fällt. Es bleibt aber nun noch die gesättigte Verbindung des Kali mit der Säure übrig, und diese bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst. Da nun bey dieser Arbeit absichtlich mehr Weinstein zugesetzt wurde, als zur Zersetzung der geschwefelten Kalkerde nöthig ist, so wird auch etwas unveränderter Weinstein in der Flüssigkeit aufgelöst bleiben. Der Niederschlag besteht daher wie im vorigen Fall aus Schwefel und weinsteinsaurer Kalkerde, aber die Flüssigkeit enthält neben dem Schwefelwasserstoff (der Hydrothionsäure) noch unveränderten Weinstein und neutrales weinsteinsaures Kali aufgelöst. Der Schwefelwasserstoff (die Hydrothionsäure) zeigt ein grosses Bestreben, sich mit der atmosphärischen Luft zu verbinden, er entweicht daher aus der Flüssigkeit, wenn diese nicht vor dem Zutritt der Luft

ſorgfältig verwahrt wird, zugleich entſteht hierbey eine Trübung, welche daher rührt, daſs der Schwefelwaſſerſtoff, wegen ſeiner groſsen Neigung, ſich noch mit Schwefel zu verbinden, bey dem Schütteln der Flüſſigkeit nach dem Zuſatz der Säure wirklich einen Antheil des durch letztere ausgeſchiedenen Schwefels aufnahm, welcher ſich in Verbindung mit dem Schwefelwaſſerſtoff in dem Waſſer aufgelöſt erhalten konnte, entweicht nun letzterer aus der Flüſſigkeit, ſo kann der Schwefel für ſich nicht mehr aufgelöſt bleiben, und ſcheidet ſich aus.

Der Schwefelwaſſerſtoff verhält ſich in mancher Rückſicht, wie eine Säure und iſt daher Hydrothionſäure genannt worden; obgleich Berthollet *) das Daſeyn des Sauerſtoffs in demſelben läugnet. Er röthet die Lackmuſstinktur, und verbindet ſich mit den Alkalien, Erden und Metalloxyden. Letztere Eigenſchaft beſtimmt ſeine Anwendbarkeit zur Entdekkung der Metalle in verſchiedenen Flüſſigkeiten, indem er mit den mehreſten Kalken derſelben unauflösliche und durch verdünnte Säuren nicht zerſetzbare Verbindungen eingeht.

Das Eiſen, wenn es in ſo geringer Menge vorhanden iſt, daſs wir es erſt durch Reagentien entdecken können, iſt der Geſundheit nicht nachtheilig. Es bildet aber mit dem Schwefelwaſſerſtoff einen Niederſchlag, welcher dem des Bleyoxyds ähnlich iſt. Doch iſt die Verbindung des Eiſenoxyds mit dem Schwefelwaſſerſtoff durch jede Säure zerſetzbar, wel-

*) Allgemeines Journal der Chemie von A. N. Scherer, 1ſten Bandes 4tes Heft. S. 373.

che das Eisen auflöst. Bey sauren Weinen ist schon die in ihnen vorhandene Säure oft hinreichend, das Eisenoxyd vor der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs zu schützen, und die Säure des noch in der Flüssigkeit vorhandenen unzersetzten Weinsteins, so wie die absichtlich deshalb zugesetzte Salzsäure, trägt ebenfalls zur Auflösung des Eisens bey. Das Bleyoxyd hingegen hat eine nähere Verwandtschaft zum Schwefelwasserstoff, als zu den verdünnten Säuren; er verbindet sich daher mit demselben zu einem braunen Niederschlag, und dieser ist der entscheidende Beweis für die Gegenwart des Bleyes. Ist hingegen in dem Weine wenig freye Säure vorhanden, wie dies bey den süssen Weinen der Fall ist, so könnte doch ein Theil des Eisenoxyds mit dem Schwefelwasserstoff (der Hydrothionsäure) einen Niederschlag bilden, welcher Irrthum veranlassen und für schwefelwasserstoffnes Bleyoxyd gehalten werden könnte; dies zu vermeiden, setzt man, nach der zuerst angegebenen Vorschrift, der Flüssigkeit eine so grosse Menge Weinsteinsäure zu, welche das Eisenoxyd in allen Fällen aufgelöst erhalten kann, ob sie gleich auch den geringsten Antheil vom schwefelwasserstoffnen Bley unaufgelöst lässt. Sie ist daher in allen Fällen anwendbar, und macht die nach der zweyten Vorschrift erhaltene, vom Herrn D. Hahnemann aber zuerst angegebene, Probeflüssigkeit entbehrlich, da diese nicht überall anwendbar ist. Es lassen sich durch dieses Mittel ausser dem Bley noch mehrere andere Metalle entdecken, indem der Schwefelwasserstoff mit den mehresten Metalloxyden unauflösliche und

besonders gefärbte Niederschläge bildet. Die Farben dieser Niederschläge bestimmt Herr D. Hahnemann anders, als Berthollet, in seiner Tabelle*). Doch glaube ich, deshalb keinen Zweifel in die Richtigkeit beider Beobachtungen setzen zu dürfen, da ersterer mit der Weinprobe, letzterer hingegen mit dem mit Schwefelwasserstoff angeschwängerten Wasser arbeitete. In der Weinprobe ist, wie schon erwähnt, etwas Schwefel durch den Schwefelwasserstoff aufgelöst enthalten, und dieser Ueberschuss an Schwefel kann leicht eine Abänderung derjenigen Farbe hervor bringen, welche Berthollet bey der Anwendung des reinen Schwefelwasserstoffs beobachtete. Da hier die Rede von der Weinprobe ist, so führe ich die von dem Herrn D. Hahnemann angegebenen Erscheinungen mit seinen eignen Worten auf.

Das in Salpetersäure und Essigsäure aufgelöste Silber, Queckfilber und Wismuth wird mit dunkler Farbe gefällt. Queckfilber aus dem Sublimat fällt mit schwarzer, schnell in weisse sich umändernder, Farbe; Zink weiss, Braunstein gelblichweiss, Arsenik pomeranzengelb, und wenn etwas weniges Bley zugleich dabey ist, karminroth, Spiessglanz aber wird ziegelroth niedergeschlagen.

Der Schwefelwasserstoff (die Hydrothionsäure) hat einen äusserst widrigen Geruch nach faulen Eyern, und behält denselben auch in seiner Verbindung mit dem Wasser. Letzteres verliert aber diesen Geruch,

*) Allgemeines Journal der Chemie, 1sten Bandes 4tes Heft, S. 320.

wenn der Schwefelwaſſerſtoff bey Zutritt der Luft aus ihm entweicht. Eine gute brauchbare Weinprobe mufs daher den erwähnten auffallenden Geruch haben, und wenn das Verhältnifs der Säure nach der Vorſchrift zu ihrer Bereitung richtig befolgt iſt, ſo iſt in ihre Güte kein Zweifel zu ſetzen.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800. 2ten Theil 2ter Band. §. 188.

Verbeſſerungen pharm. chemiſcher Operationen von D. J. F. A. Göttling, S. 297.

Apothekerlexicon von D. S. Hahnemann, 1799. 2ten Th. 2te Abtheil. S. 184.

Grundriſs der allgemeinen Experimentalchemie von D. S. F. Hermbſtädt, Iſter Band. S. 366.

Deſſen Grundriſs der Pharmacie etc. 3ter Theil. 1808.

25) *Argentum nitricum fuſum*, *Lapis infernalis*, *Cauſticum lunare*. (Silberätzſtein, Höllenſtein.)

Man löſe völlig kupferfreyes Silber in gefällter Salpeterſäure (10. 11.) auf. Die Auflöſung geht ſchon in der Kälte ſehr lebhaft vor ſich, und braucht daher nur durch wenig Wärme unterſtützt zu werden. Es entwickeln ſich während derſelben häufige rothe Dämpfe. Es darf nach vollendeter Auflöſung nicht zu viel freye Säure vorhanden ſeyn, weil dieſe bey der fernern Bearbeitung ungenützt verloren geht; man kann dieſs vermeiden, wenn man der Auflöſung verhältnifsmäſsig weniger Säure zuſetzt, als zur Auflöſung des vorhandenen Silbers erforderlich iſt; iſt die angewendete Säure völlig mit Silberoxyd geſättigt, ſo wird die klare Auflöſung von dem noch rück-

ſtändigen unaufgelöſten Silber abgegoſſen, und nach der übrig gebliebenen Quantität des letztern, und der vorher angewendeten Menge Säure, läſst ſich das Gewicht des noch zur Auflöſung des Rückſtandes erforderlichen ziemlich genau beſtimmen, und ſollte ja nicht alles aufgelöſt werden, ſo ſetzt man noch etwas Säure in kleinen Portionen ſo lange hinzu, bis die Auflöſung völlig vollendet iſt. Da die Salpeterſäure von ſehr verſchiedener Concentration ſeyn kann, ſo läſst ſich kein beſtimmtes Verhältniſs angeben, und dieſes muſs jederzeit durch die Erfahrung gefunden werden. Doch kann man bey der erſten Arbeit ein beſtimmtes Verhältniſs der Säure zum Silber finden, welches nun bey künftigen Arbeiten, voraus geſetzt, daſs die Säure immer von gleicher Stärke iſt, befolgt werden kann. Die erhaltene geſättigte Auflöſung iſt, wenn ganz reines Silber angewendet wurde, farbenlos, war hingegen das Silber kupferhaltig, ſo erſcheint ſie mit mehr oder weniger blauer Farbe, je nachdem der Gehalt des Silbers an Kupfer beträchtlich war, oder nicht. Sie wird in einer gläſernen Schale bey gelinder Wärme abgeraucht, und hierauf an einem kühlen Ort zur Kryſtalliſation befördert. Die erſte Kryſtalliſation liefert mehrentheils, auch wenn die Auflöſung kupferhaltig war, reine ſalpeterſaure Silberkryſtalle, welche ſich durch ihre Farbenloſigkeit und tafelartige Geſtalt auszeichnen. War das Silber ganz rein, und die Auflöſung daher ungefärbt, ſo werden auch bey weiterer Abdampfung und Kryſtalliſation die erhaltenen Kryſtalle eine völlig weiſse Farbe bis auf den kleinſten Antheil behal-

ten, da hingegen eine kupferhaltige Auflöfung fchon bey der zweyten Kryftallifation grün gefärbte Kryftalle liefert, und jede fpätere Kryftallifation zeigt fchon durch ihre dunkelgrüne Farbe einen gröfsern Kupfergehalt als die vorhergehende. Diefe mit falpeterfaurem Kupfer verunreinigten Kryftallifationen find aber zur Bereitung des Silberätzfteins nicht anwendbar, follten die erfteren einen nicht unbeträchtlichen Kupfergehalt durch ihre Farbe zeigen, fo kann man fie mit etwas deftillirtem Waffer abfpülen, um das anhängende falpeterfaure Kupfer wegzubringen, die ftärker verunreinigten aber müffen nebft der noch rückftändigen nicht kryftallifirten Auflöfung in deftillirtem Waffer aufgelöft, und aus diefer Löfung das Silber in reinem Zuftande auf die nachher anzugebende Art ausgefchieden werden.

Man bringt nun die völlig trockenen Kryftalle des reinen falpeterfauren Silberoxyds in einen Schmelztiegel, welcher, wenn man ökonomifch zu Werke gehen will, am beften aus reinem Silber beftehet, da derfelbe eine nicht beträchtliche Hitze auszuhalten hat, fo kann er fehr dünn feyn. Gewöhnliche Schmelztiegel faugen zu viel von der Salzmaffe ein, wobey beträchtlicher Verluft Statt findet; da hingegen porzellanene nicht nur ziemlich koftbar, fondern auch dem Zerfpringen leicht unterworfen find. Der Tiegel wird in einen kleinen Ofen geftellt, und anfänglich nur durch wenige glühende Kohlen erwärmet, bey deren Eintragen man fich zu hüten hat, dafs Kohlenftückchen in den Tiegel kommen, fo wie man überhaupt am beften thut, während der

ganzen Arbeit keine ſchwarzen, ſondern glühende, Kohlen nachzulegen, weil im erſtern Fall durch das nicht ſeltene Zerpraſſeln derſelben kleine Stückchen in den Tiegel geſchleudert werden können, welches jederzeit eine Detonation, folglich eine Zerſetzung des Silberſalpeters, nach ſich zieht. Es iſt eine mäſsige Hitze hinlänglich, den Silberſalpeter in Fluſs zu bringen, d. h., denſelben in der Hitze durch ſein Kryſtalliſationswaſſer flüſſig zu machen, dieſes verdampft in dieſer Temperatur, und bewirkt dadurch ein ſtarkes Aufſchäumen der Maſſe, deſshalb iſt zu dieſer Arbeit ein geräumiges Schmelzgefäſs nöthig, welches das Ueberſteigen der ſchäumenden Maſſe nicht befürchten läſst. Dieſes Aufſchäumen wird durch fleiſsiges Umrühren der ſchmelzenden Maſſe gemäſsigt, doch darf dieſes mit keinem eiſernen Spatel geſchehen, ſondern man bedient ſich dazu eines ſtarken ſilbernen Drahtes, oder auch eines Glasſtäbchens, in deſſen Ermangelung allenfalls auch ein neues Pfeifenrohr angewendet werden kann. Das Aufſchäumen läſst endlich nach, und die Maſſe flieſst ruhig wie ſchmelzendes Wachs, dieſs iſt der Zeitpunkt, wo ſie abgenommen, und durch Abgieſsen in die jedem Apotheker bekannte Form in Geſtalt kleiner Stangen gebracht werden muſs. Vor dem Ausgieſsen ſtreicht man die Form mit etwas Mandelöl aus, um das gleichförmige Einflieſsen und leichtere Herausſtoſsen des Silberätzſteins nach dem Erkalten zu befördern. Der Zeitpunkt, in welchem die Maſſe ausgegoſſen werden muſs, iſt nicht zu verfehlen. Der kurze Zeitraum, in welchem die Maſſe aus dem zu-

letzt nur ſchwach ſchäumenden Fluſs in den gleichförmigen ruhigen übergeht, wobey ſich keine Blaſen mehr zeigen, iſt der ſicherſte; läſst man ſie länger flieſsen, ſo wird ein Theil der zur Miſchung des Silberätzſteins gehörigen Salpeterſäure verjagt, und ein Theil des Silbers wird reducirt, da hingegen bey zu frühem Ausgieſsen durch die noch vorhandene Feuchtigkeit der Aetzſtein nicht die ihm eigenthümliche aſchgraue, ſondern eine graulich weiſse, Farbe bekommt. Zugleich wird dadurch das gleichförmige Einflieſsen in die Form gehindert, und man erhält dabey ungleichförmige Stangen, die zum Theil hohl ſind. War der Silberſalpeter kupferhaltig, ſo zeigt der Aetzſtein nach der gröſsern oder geringern Menge des in ihm enthaltenen Kupfers eine mehr oder weniger grüne Farbe.

Nach einigen Vorſchriften hat man nicht nöthig, die Auflöſung des Silbers in Salpeterſäure kryſtalliſiren zu laſſen, ſondern man evaporirt die Auflöſung bis zur Trockne, und bringet die rückſtändige Maſſe auf die ſchon beſchriebene Art in Fluſs. Die Unannehmlichkeiten, welche die hier beym Schmelzen ſich entwickelnde freye Salpeterſäure verurſacht, abgerechnet, iſt dieſe Methode auch nur bey der Auflöſung eines völlig reinen Silbers anwendbar, weil man bey einer kupferhaltigen Silberauflöſung durch die Evaporation bis zur Trockne alles Kupfer dabey behalten würde, welches bey der Kryſtalliſation gröſsten Theils zurück bleibt, da das Oxyd deſſelben mit der Salpeterſäure ein ſehr leicht auflösliches Salz bildet. Uebrigens enthält die Silberauflöſung faſt im-

mer etwas überschüssige Säure, und diese vermehrt beym Schmelzen des bis zur Trockne evaporirten Salzes durch ihre Entweichung nicht nur das Aufschäumen, sondern die durch sie gebildeten rothen salpetersauren Dämpfe sind auch den Lungen sehr nachtheilig. Hingegen schmelzen die völlig trokkenen Silbersalpeterkrystalle, welchen keine freye Säure anhängt, ohne dafs dabey der geringste salpetersaure Dampf entweicht, welches jedoch Statt findet, wenn die Schmelzung über den bereits angegebenen Zeitpunkt fortgesetzt wird, wobey eine Zersetzung des salpetersauren Silbers Statt findet.

Der Silberätzstein ist ein von dem Krystallisationswasser befreytes salpetersaures Silberoxyd. Wenn man Silber in Salpersäure auflöst, so tritt letztere einen Theil ihres Sauerstoffs an das metallische Silber ab, wodurch dieses oxydirt, und in der übrigen unzersetzten Salpetersäure auflöslich gemacht wird. Denn nicht oxydirte Metalle sind in Säuren unauflöslich. Daher wird auch das Silber in seinem metallischen Zustande von keiner andern Säure angegriffen, weil aufser der Salpetersäure alle übrige Säuren eine nähere Verwandtschaft zu dem Sauerstoff haben als das Silber, es kann daher diesen Säuren keinen Sauerstoff entziehen, um sich in den Zustand eines Oxyds zu versetzen, als welcher es erst in den Säuren auflöslich ist. Der Salpetersäure aber entzieht es einen Theil ihres Sauerstoffs, und diese wird dadurch zum Theil zersetzt, und geht in den Zustand des salpeterhalbsauren Gases (10.) über; da hingegen die unzersetzte Salpetersäure mit dem Silber-

oxyd den Silberſalpeter darſtellt. Durch das Schmelzen dieſes Salzes wird bloſs die Entfernung des Kryſtalliſationswaſſers bezweckt, welches entweicht, und eine völlig waſſerfreye Verbindung von Salpeterſäure und Silberoxyd zurück läſst. Es dürfen hierbey nicht, wie in den mehreſten Beſchreibungen dieſer Arbeit behauptet wird, rothe Dämpfe entweichen. Entweichen dieſelben noch während des Auffchäumens der flieſsenden Maſſe, ſo iſt dieſs ein Beweis, daſs dem Silberſalpeter noch freye Säure anhängt, welche hier durch die Wärme zum Theil zerſetzt und als unvollkommene Salpeterſäure verjagt wird. Entweichen dieſelben aber nach dem Auffchäumen, wenn die Maſſe ruhig flieſst, welches jederzeit Statt finden wird, wenn ſie zu lange im Feuer bleibt, ſo iſt dieſs ein Beweis, daſs der trockne Silberſalpeter durch die Hitze ſchon eine Zerſetzung erleidet. Alle ſalpeterſauren Neutral- und Mittelſalze können, ohne zerſetzt zu werden, keinen hohen Grad der Hitze vertragen, indem der Salpeterſäure durch die einwirkende Wärme ein Theil ihres Säuerſtoffs entzogen wird, welcher gasförmig erſcheint, die Salpeterſäure aber, welche hierdurch in den Zuſtand des ſalpeterhalbſauren Gaſes verſetzt wird, entweicht ebenfalls, dieſes Gas aber tritt bey der Berührung mit der atmoſphäriſchen Luft, mit dem Sauerſtoff derſelben in Verbindung, wodurch von neuem unvollkommene Salpeterſäure entſteht, welche in rothen Dämpfen erſcheint. Iſt der Hitzgrad gröſser als hier bey der Schmelzung des Silberſalpeters, ſo entzieht der in gröſserer Menge vorhandene Wärmeſtoff der Salpeter-

fäure allen Sauerſtoff; der hierdurch frey gewordene Salpeterſtoff verbindet ſich ebenfalls mit dem Wärmeſtoff, und es entweicht nicht, wie im erſten Falle, ſalpeterhalbſaures Gas und Sauerſtoffgas, ſondern da aller Sauerſtoff die Gasform angenommen hat, Sauerſtoffgas und Salpeterſtoffgas. Es müſste nun bey der zuletzt fortgeſetzten Schmelzung des Silberſalpeters, wenn wir analog mit andern ſalpeterſauren Metallkalken ſchlieſsen wollten, in dem Schmelzgefäſse reines Silberoxyd übrig bleiben, dieſs iſt aber nicht der Fall, ſondern das Silber findet ſich dann im metalliſchen Zuſtande. Das Silberoxyd hat nämlich mit dem Gold, Platin und Queckſilberoxyd (44.) dieſes gemein, daſs es in hinlänglich hoher Temperatur eine Zerſetzung erleidet, der Wärmeſtoff hat eine gröſsere Verwandtſchaft zu dem Sauerſtoff als das Silber, er entzieht daher demſelben den Sauerſtoff, welcher nun in Gasform entweicht, und das Silber im metalliſchen Zuſtande zurück läſst. Mit Ausnahme der hier bereits genannten, zeigen alle übrige Metalle die entgegen geſetzte Eigenſchaft, indem ſie gerade in der ſtärkſten Glühhitze den Sauerſtoff am ſchnellſten in ſich aufnehmen, und von dieſen ohne Zuſatz eines Reduktionsmittels auch durch die ſtärkſte Hitze nicht wieder getrennt werden können.

Warum das Einfallen von Kohle und Umrühren der ſchmelzenden Maſſe mit Eiſen, Kupfer u. ſ. w. vermieden werden muſs, ergibt ſich aus der leichten Zerſetzbarkeit der Salpeterſäure. Die Kohle entzieht derſelben ihren Sauerſtoff unter Detonation, wodurch Kohlenſäure und Salpeterſtoffgas gebildet wird, wel-

che beide entweichen, das hierdurch von einem Theil Salpeterfäure getrennte Silberoxyd verliert seinen Sauerftoff durch die einwirkende Wärme, und erfcheint als metallifches Silber. Etwas ähnliches findet beym Gebrauch des Eifens oder anderer leicht oxydirbarer Metalle Statt, fie entziehen ebenfalls der Salpeterfäure einen Theil Sauerftoff, wodurch, wie aus dem bereits gefagten hervor geht, die Verbindung des Silbers mit der Salpeterfäure ebenfalls zerfetzt werden mufs.

Oft hat der Apotheker nicht Gelegenheit, völlig reines Silber zu kaufen, wo ihn dann die Nothwendigkeit zwingt, mit Kupfer legirtes anzuwenden. Ich finde es defshalb nothwendig, einige der leichteften Reinigungsmethoden des Silbers hier beyzufügen.

Das falpeterfaure Kupfer ift, wie fchon erwähnt worden, wegen feiner leichten Auflöslichkeit im Waffer weit fchwerer kryftallifirbar als das falpeterfaure Silber. Die erften Anfchüffe einer folchen kupferhaltigen Silberauflöfung find daher gröfsten Theils reiner Silberfalpeter, das ihm anhängende falpeterfaure Kupfer kann durch Abfpülen mit wenig deftillirtem Waffer weggefchafft werden. Uebrigens wird auch ein fehr geringer Kupfergehalt der Kryftalle die Güte des Silberätzfteins nicht fehr beeinträchtigen und eben fo wenig die fchwarzgraue Farbe fehr merklich verändern. Indeffen gilt diefs nur von dem erften, höchftens zweyten, Anfchufs einer folchen Auflöfung, die künftigen find mehrentheils fehr beträchtlich mit Kupfer verunreinigt, fie dürfen daher nicht

nicht gebraucht werden, und es bleibt jetzt nichts übrig, als das Silber aus der Auflöfung rein abzuſcheiden. Dieſs gelingt am beſten durch hinein gelegtes blankes Kupfer, dieſes hat eine ſtärkere Verwandtſchaft zum Sauerſtoff als das Silber, es entzieht daher dem Silber ſeinen Sauerſtoff, oxydirt ſich, und tritt nun mit der vorher mit dem Silberoxyd vereinigten Salpeterſäure in Verbindung, wodurch ſalpeterſaures Kupferoxyd entſteht. Das Silber, welches ſeines Sauerſtoffs und der Säure beraubt wurde, erſcheint nun in metalliſcher Geſtalt. Es wird in äuſserſt feinen, dünnen, metalliſch glänzenden Blättchen ausgeſchieden, deren Zuſammenhäufung dem Ganzen ein filzartiges Anſehen gibt. Die Ausſcheidung des Silbers durch das Kupfer geſchieht binnen 24 bis 48 Stunden vollkommen. Man gieſst die Flüſſigkeit, welche nun reines ſalpeterſaures Kupfer enthält, behutſam ab, ſondert hierauf das Silber von dem unaufgelöſten Kupfer, und wäſcht es, um alles anhängende aufgelöſte Kupfer wegzubringen, einige Mal mit deſtillirtem Waſſer aus. Dieſes Silber iſt nun völlig rein und löſt ſich wegen ſeiner feinen Zertheilung äuſserſt ſchnell in Salpeterſäure auf. Hat man dieſe Abſcheidung mit einer beträchtlichen Menge verunreinigter Silberauflöſung vorgenommen, ſo kann man, um die mit dem Kupferoxyd verbundene Salpeterſäure nicht zu verlieren, die Auflöſung des ſalpeterſauren Kupfers mit einer angemeſsnen Quantität Schwefelſäure einer Deſtillation unterwerfen, wobey ſich die Schwefelſäure mit dem Kupferoxyd zu ſchwefelſaurem Kupfer verbindet, wel-

ches aus dem Rückſtande der Deſtillation durch die Kryſtalliſation hergeſtellt werden kann, die Salpeterſäure hingegen wird frey, und deſtillirt über. Sie darf wegen ihrer möglichen Verunreinigung mit Kupfer, zu keinem andern Zweck, als bey Auflöſung des Silbers zum Silberätzſtein angewendet werden.

Vortheilhafter bleibt es aber doch immer, wenn man das Silber vor ſeiner Auflöſung in Salpeterſäure wenigſtens gröſsten Theils vom Kupfer befreyen kann. Man kann es völlig rein darſtellen, wenn man daſſelbe in Salpeterſäure auflöſt, dieſer Auflöſung ſo lange Salzſäure oder ein Salzſäure haltendes Neutralſalz zuſetzt, als ſich noch ein Niederſchlag zeigt, dieſen Niederſchlag, welcher ſalzſaures Silberoxyd iſt, mit zwey Theilen trocknen kohlenſauren Kali oder Natrum mengt, und das Gemenge in einem heſſiſchen Tiegel bey ſtarkem Feuer zum gleichförmigen Fluſs bringt. Nach dem Erkalten findet ſich ein reines Silberkorn unter dem Alkali, welches dem Silberoxyd die Salzſäure entzog, das nun, durch die Hitze ſeines Sauerſtoffs beraubt, als völlig reines metalliſches Silber erſcheint, denn das Kupferoxyd, welches zur Salpeterſäure eine nähere Verwandtſchaft als zur Salzſäure zeigt, blieb bey der Fällung in der Flüſſigkeit aufgelöſt. Wenn man aber hier die mehr als doppelte Menge Salpeterſäure in Anrechnung bringt, welche auf dieſe Art zur Bereitung des Silberätzſteins erfordert wird, ſo wie den Aufwand an Kohlen zur Reduktion des ſalzſauren Silbers, ſo kann ſich dieſe Methode gewiſs nicht als die vortheilhafteſte rechtfertigen, und weit vortheilhafter iſt die Rei-

nigung des Silbers durch Salpeter, ob daſſelbe gleich einen Rückhalt an Kupfer behält; dieſer geringe Kupfergehalt aber läſst ſich auf die ſchon beſchriebene Art aus der nach mehreren reinen Kryſtalliſationen des Silberſalpeters rückſtändigen Flüſſigkeit abſcheiden. Uebrigens iſt dieſe Methode die leichteſte und kürzeſte, deren man ſich bedienen kann.

Man ſtrecke zu dieſer Reinigung das Silber in dünne Platten, und bringe dieſe ſchichtweiſe mit einem Gemenge aus gleichen Theilen völlig trockenen, reinen ſalpeter- und kohlenſauren Kali in einen Schmelztiegel, welcher nur bis zur Hälfte damit angefüllt werden darf. Auf 1 Theil Silbers kommen 2 Theile des Gemenges. Man nimmt hierauf einen Tiegel, in deſſen Boden ein Loch gebohrt wird, und ſtülpt ihn umgekehrt auf die Oeffnung des andern, ſo daſs ein doppelter Conus gebildet wird, die Fugen zwiſchen beiden Tiegeln werden genau mit einem aus Sand und Bolus mit Waſſer angerührten Teige verſtrichen, und nur die in dem Boden des obern Tiegels befindliche Oeffnung bleibt offen. Der Tiegel wird jetzt in einem Ofen langſam erhitzt, damit das bey den Salzen befindliche Waſſer nicht zu ſchnell ausgedehnt wird, woraus eine Exploſion entſtehen könnte. Das Feuer wird allmählich bis zum ſtarken Rothglühen des Tiegels verſtärkt, und ſo eine Stunde lang unterhalten; nach Verlauf dieſer Zeit wird zehn Minuten lang eine wo möglich noch ſtärkere Hitze gegeben, und hierauf wird der Tiegel im Ofen dem langſamen Erkalten überlaſſen. Bey dem Zerſchlagen des Tiegels findet ſich auf dem Boden deſ-

ſelben das zuſammen geſchmolzene Silber, welches gröſsten Theils vom Kupfer befreyt iſt, und zur Bereitung des Silberätzſteins recht gut anwendbar iſt. Bey dieſer Arbeit wird das im Silber enthaltene Kupfer durch den Sauerſtoff der im Salpeter enthaltenen Säure, welche, wie ſchon oben bemerkt, in der Hitze zerſetzbar iſt, oxydirt, das Kali des Salpeters wird frey, und löſt das entſtandene Kupferoxyd auf. Da aber die Menge des im Salpeter vorhandenen Kali's die völlige Auflöſung des Kupferoxyds bewirken kann, ſo wird deſshalb noch freyes Kali dem Salpeter beygemengt; dieſe Verbindung des Kali's mit dem Kupferoxyd findet ſich, indem ſie einen Theil der Kieſel- und Thonerde des Tiegels bey der Schmelzung in ſich aufnahm, zu einer glasähnlichen an der Luft feuchtenden Maſſe geſchmolzen, in welcher während des Fluſſes das Silber ſeiner Schwere wegen zu Boden ſank. Daſs bey dieſer Operation das Silber nicht ebenfalls im oxydirten Zuſtande wie das Kupfer erſcheinen kann, erhellt ſchon aus ſeiner erwähnten Eigenſchaft, den Sauerſtoff in der Hitze fahren zu laſſen. Die Eigenſchaften eines gut bereiteten Silberätzſteins beſtehen hauptſächlich in ſeiner ſchwarzgrauen, nicht ins Grüne, aber ſtark ins Weiſse ſich neigenden, Farbe, deren Urſachen bereits angegeben worden ſind. Zweytens darf er an der Luft nicht feucht werden, weil dieſes ebenfalls auf einen Gehalt an ſalpeterſaurem Kupfer hindeutet, indem dieſes im Zuſtande ſeiner Trockenheit die Feuchtigkeit aus der Luft ſtark anziehet.

Der Silberätzſtein zeigt im Bruche ein ſtrahliges Gewebe, und löſt ſich vollkommen im Waſſer auf; dieſs wird aber nicht der Fall ſeyn, wenn derſelbe der Einwirkung des Lichtes bloſs geſtellt worden iſt, welches eine Reduction des Silbers auf eine bis jetzt noch nicht erklärbare Art zu bewirken ſcheint; es ſcheiden ſich dann bey ſeiner Auflöſung im Waſſer ſchwarze Blättchen aus, die ſich ganz wie metalliſches Silber verhalten, er muſs daher an einem dunklen Orte, und noch beſſer jede einzelne Stange in ſchwarzes Papier gewickelt, aufbewahrt werden.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800. 2ten Theils, 2ter Band, S. 205.

Syſtem. Handbuch der Chemie von eben demſelben, 1795. 3ter Th. §. 2360.

Apothekerlexicon von D. S. Hahnemann, 2ten Theils 2te Abtheil. S. 219.

Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie, von Hermbſtädt. 3ter Theil. 1808.

26) *Baryta muriatica*, *Barotes ſalitus*. *Terra ponderoſa muriatica*, *ſeu ſalita*. (Salzſaure Baryterde. Salzſaure Schwererde.)

Es ſind ſeit der Bekanntwerdung dieſes Arzeneymittels ſehr viele Vorſchriften zu deſſen Bereitung gegeben worden, wovon ich nur diejenigen aushebe, bey deren Befolgung das Salz im reinſten Zuſtande dargeſtellt werden kann.

Die neue Preuſs. Pharmacopoe gibt folgende:

Ein Theil Schwerſpath (ſchwefelſaure Baryterde), welcher vor dem Pülvern von allen beygemengten fremden Erz- und Steinarten, die ihn häufig begleiten, befreyet worden iſt, wird, nachdem er durch Schlämmen zum feinſten Pulver gebracht worden iſt, mit zwey Theilen völlig mit Kohlenſäure geſättigtem Kali und vier Theilen Waſſer in einem zinnernen Keſſel unter beſtändigem Umrühren mit einem hölzernen Spatel eine Stunde lang gekocht, das verdampfende Waſſer wird durch neu hinzu gegoſſenes erſetzt, ſo daſs immer vier Theile deſſelben gegen einen Theil Schwerſpath vorhanden ſind. Nach beendigtem Kochen läſst man die entſtandene kohlenſaure Baryterde abſetzen, und gieſst die überſtehende Flüſſigkeit, welche ſchwefelſaures und noch unzerſetztes kohlenſaures Kali aufgelöſt enthält, klar ab. Der Bodenſatz wird ſo oft mit kochendem deſtillirten Waſſer ausgewaſchen, bis in die zuletzt ausgegoſſene Portion deſſelben durch eine Auflöſung der ſalzſauren Baryterde keine Trübung entſteht. Dieſe völlig von anhängenden Salztheilen befreyte kohlenſaure Baryterde wird in einem gläſernen Gefäſse mit 6 Theilen ihres Gewichts deſtillirten Waſſer übergoſſen, worauf ſo lange völlig von Schwefelſäure befreyte Salzſäure (8.) in kleinen Portionen zugeſetzt wird, als noch eine Aufſchäumung erfolgt, wobey man ſich hüten muſs, die Salzſäure im Uebermaſs zuzuſetzen. Es bleibt etwas unaufgelöſt, welches noch unzerſetzter Schwerſpath iſt, von welchem die Flüſſigkeit durch das Filtrum rein abgeſchieden wird. Letztere wird bis zur Trockne abgeraucht, welches, wenn

die Salzsäure nicht im Ueberschuss vorhanden ist, ohne Nachtheil im eisernen Kessel geschehen kann.

Die trockne rückständige salzsaure Baryterde wird hierauf in einen hessischen Schmelztiegel gebracht, welcher, nachdem er vorher langsam angewärmt worden ist, einer Hitze ausgesetzt wird, bey welcher die Masse in gleichförmigen Fluss kommt. Nachdem sie eine Zeit lang, ungefähr eine Stunde, geflossen, giesse man sie in einen reinen eisernen Kessel aus. Nach dem Erkalten wird sie in einer vier- bis sechsfachen Menge kochenden destillirten Wasser aufgelöst, filtrirt, bis zum Salzhäutchen sehr langsam evaporirt, und an einem kühlen Orte dem Anschuss überlassen. Die Krystalle sind länglichte Tafeln mit abgestumpften Ecken, und wenn die Evaporation sehr langsam geschehen ist, so bilden sie ausgezeichnet schöne Gruppen. Bey den letzten Krystallisationen zeigen sich nadelförmige oder spiessichte Krystalle, welche, da sie salzsaure Strontin- und Kalkerde sind, nicht zu den ersten Krystallisationen der reinen salzsauren Schwererde gebracht werden dürfen.

Nur im Allgemeinen bemerke ich, dass die mehresten Vorschriften von der hier gegebenen hauptsächlich darin abweichen, dass der Schwerspath nicht mit kohlensaurem Kali gekocht, sondern zusammen geschmolzen wird. Uebrigens differiren sie mehrentheils nur in dem Verhältniss des Kali zum Schwerspath. Die älteren Vorschriften erwähnen nichts von dem Schmelzen der erhaltenen salzsauren Baryterde, welches aber seinen wesentlichen Nutzen hat.

Sehr zu empfehlen ist Herrn Westrumbs Methode, dieses Salz zu bereiten. Ein Theil völlig reiner fein gepülverter Schwerspath wird mit 3 Theilen kohlensaurem Kali in einem hessischen Tiegel zusammen geschmolzen und eine halbe Stunde lang in gleichförmigem Flusse erhalten. Man giesst hierauf die fliessende Masse aus, lässt sie erkalten, und nachdem sie gepülvert ist, wird sie so oft mit destillirtem Wasser ausgekocht, bis dieses durch die erwähnte Probe mit salzsaurer Baryterde keinen Salzgehalt mehr zeigt. Die rückständige kohlensaure Baryterde wird in reiner Salzsäure aufgelöst, die filtrirte Auflösung wird zur Trockne evaporirt, und die rückständige Salzmasse auf die schon beschriebene Art in einem Tiegel geschmolzen, nachdem sie ausgegossen, erkaltet und fein gepülvert ist, wird sie mit ihrem zwölffachen Gewicht höchst rectificirten Weingeist stark ausgekocht, welches, um den verdampfenden Weingeist nicht zu verlieren, in einer Retorte mit Vorlage geschehen kann. Der Weingeist wird hierauf noch kochend heifs von der unaufgelöften Salzmasse durchs Filtrum abgesondert, und das Auskochen der letzteren mit der nämlichen Menge Weingeist noch einmal wiederholt. Das jetzt auf dem Filtro zurück gebliebene Salz wird nun in einer hinreichenden Menge destillirtem Wasser aufgelöst, welcher Auflösung so lange völlig reines in destillirtem Wasser aufgelöstes kohlensaures Natrum zugesetzt wird, als dieses noch einen weifsen erdigen Niederschlag bewirkt. Nachdem sich derselbe völlig gesetzt hat, wird die überstehende klare Flüssigkeit abgegossen und ersterer

ſo oft mit deſtillirtem Waſſer ausgewaſchen, bis eine Silberauflöſung (25.) in dem zuletzt abgegoſſenen Waſſer gar keine oder doch wenigſtens eine unbedeutende Trübung hervor bringt. Der ſo gereinigte trockene Niederſchlag ſtellt eine reine kohlenſaure Baryterde dar, dieſe löſt man von neuem in völlig reiner Salzſäure (8.) auf, und kocht jetzt die Auflöſung, indem man ihr den vierten Theil des Gewichts der in ihr aufgelöſten kohlenſauren Baryterde angebrannter Baryterde *) zuſetzt, eine kurze Zeit. Die Auflöſung wird hierauf verdünnt, filtrirt, evaporirt und der Kryſtalliſation überlaſſen.

Salzſaure Strontin und Kalkerde kann gegen Ende der Kryſtalliſation hier nicht erſcheinen, da ſie ſchon bey der Reinigung der kohlenſauren Baryterde weggeſchafft wurden.

Man kann ſich auch eine ſehr reine Baryterde, welche mit der Salzſäure ein völlig reines Salz darſtellt, verſchaffen, wenn man die unreine, durch kohlenſaures Alkali aus dem Schwerſpath geſchiedene, Erde in rauchender Salpeterſäure (10.), die mit

*) Dieſe wird bereitet, wenn man die gereinigte kohlenſaure Baryterde in einem Tiegel einem ſtarken anhaltenden Glühefeuer ausgeſetzt hat, ſie verliert hierdurch ihre Kohlenſäure und wird dadurch im Waſſer auflöslich. Die Urſache ihrer Umänderung hierbey ſoll nachher erörtert werden, nur ſo viel merke ich hier an, daſs ich, ſtatt der gebrannten, lieber die kohlenſaure Baryterde anwenden würde, weil erſtere wegen ihrer Auflöslichkeit und Kryſtalliſationsfähigkeit die ſalzſaure Baryterde verunreinigen kann, oder ſie zieht Kohlenſäure aus der Luft, und ſcheidet ſich während der Evaporation aus, welches das mit Verluſt verbundene Filtriren der ſchon concentrirten Flüſſigkeit nothwendig macht.

8 Theilen Waſſer verdünnt iſt, auflöſt, die Auflöſung filtrirt und in einem gläſernen Kolben bis auf den zwölften Theil verdunſtet. Es ſcheidet ſich bey dieſer Concentration die ſalpeterſaure Baryterde wegen ihrer Schwerauflöslichkeit in Waſſer, in kleinen Kryſtallen aus, da hingegen die vorhandenen fremden Salze in der Flüſſigkeit aufgelöſt bleiben. Die ausgeſchiedenen Kryſtalle werden von der Flüſſigkeit geſondert, und mit wenigem kalten deſtillirten Waſſer abgeſpült. Man löſt ſie nun in deſtillirtem Waſſer auf, und ſetzt dieſer Auflöſung ſo lange aufgelöſtes kohlenſaures Ammonium (60.) zu, als ſich noch ein Niederſchlag, welcher reine kohlenſaure Baryterde iſt, bemerkbar macht. Dieſer wird durch Auswaſchen mit kochendem deſtillirten Waſſer von allen anhängenden Salztheilen befreyet, und kann jetzt als reine kohlenſaure Baryterde zur Bereitung der ſalzſauren Baryterde angewendet werden.

Die Natur liefert uns auch eine kohlenſaure Baryterde, welche ihrem erſten Entdecker, dem Doctor Withering, zu Ehren den Namen Witherit erhalten hat. Sie wird jetzt ebenfalls mit vielem Vortheil zur Bereitung der ſalzſauren Baryterde angewendet, doch muſs das erhaltene Salz durch Schmelzung von den etwa beygemiſchten fremden Salzen gleichfalls gereiniget werden, wobey man, um ganz ſicher zu gehen, nach der Weſtrumbſchen Methode das geſchmolzene Salz noch mit Weingeiſt auskochen kann. Denn der Witherit enthält gar oft fremde Erz- und Steinarten beygemengt.

Der Schwerſpath iſt eine Verbindung der Schwefelſäure mit der Baryterde, welche letztere wegen ihres beträchtlichen ſpecifiken Gewichts, das ſie mit dem Schwerſpath gemein hat, auch Schwererde genannt wird. Dieſe Erde ſteht unter allen übrigen alkaliſchen Stoffen, in Hinſicht ihrer Verwandtſchaft zur Schwefelſäure, oben an. Es ſcheint daher ein Widerſpruch zu ſeyn, wenn zur Ausſcheidung der Baryterde das Kali vorgeſchrieben wird. Allein es iſt hier auf die doppelte Wahlverwandtſchaft Rückſicht zu nehmen, welche bey dieſer Zerlegung Statt findet. Aetzendes Kali kann den Schwerſpath nicht zerlegen, denn die Schwefelſäure hat eine gröſsere Verwandtſchaft zur Baryterde als zum Kali. Iſt letzteres aber mit Kohlenſäure geſättigt, ſo wirkt hier nicht nur die Anziehungskraft des Kali zur Schwefelſäure, ſondern auch die der Schwererde zur Kohlenſäure, und die Zerlegung geht vor ſich, indem ſchwefelſaures Kali und kohlenſaure Baryterde entſteht. Man kann daher die Zerlegung ſehr befördern, wenn man völlig mit Kohlenſäure geſättigtes Kali anwendet, welches man ſich auf den von Hermbſtädt angegebenen Wege *) ohne viele Koſten verſchaffen kann. Indeſſen bleibt doch immer ein Theil Schwerſpath, man mag die Zerlegung durch Kochen oder Schmelzen vornehmen, unzerſetzt. Es wird daher jederzeit bey der Auflöſung dieſer Erde in Salzſäure, wobey die Kohlenſäure entbunden wird, und in Gasform entweicht, ein unauflöslicher Rückſtand blei-

*) S. den Artikel kohlenſaures Kali (No. 55.)

ben, welcher nichts anders als ſchwefelſaure Baryterde iſt. Dieſe Auflöſung der Baryterde in Salzſäure iſt aber nichts weniger als rein, denn, wie ſchon erwähnt iſt, bricht der Schwerſpath in Geſellſchaft vieler metalliſchen und erdigen Foſſile, von welchen er durch mechaniſche Behandlung nicht leicht zu befreyen iſt, auch iſt beſonders ſchwefelſaure Kalkerde und Strontinerde demſelben oft beygemiſcht. Sein metalliſcher Gehalt gehört nicht ſelten unter die ſchädlichſten, indem er oft mit Arſenik, Bley und Kupfer bricht; das Eiſen findet ſich mehrentheils in ſeiner Miſchung. Da dieſe Dinge in kohlenſaurem Kali nicht aufgelöſt werden, ſo müſſen ſie natürlich in der kohlenſauren Baryterde zurück bleiben, und bey der Auflöſung der erſteren in Salzſäure werden ſie ebenfalls mit aufgelöſt. Es iſt ein Hauptunterſchied zwiſchen Erden und Metalloxyden, daſs erſtere die mit ihnen verbundenen Mineralſäuren im Feuer hartnäckig zurück halten, da hingegen die Metalloxyde im Glühefeuer die Säure fahren laſſen, und hierauf gründet ſich die Reinigungsmethode der ſalzſauren Baryterde durch ſtarkes Schmelzen, letztere wird hierbey nicht zerſetzt, aber die ſalzſauren Metalloxyde laſſen ihre Säure fahren, und werden hierdurch unauflöslich im Waſſer, doch nimmt dieſes die ſalzſaure Strontin- und Kalkerde ebenfalls in ſich auf, und dieſe können nur auf die bey der Vorſchrift bereits bemerkte Art durch Kryſtalliſation weggeſchafft werden, oder noch weit vollkommner, durch das Auskochen des angeſchoſſenen Salzes mit Weingeiſt.

Das Schmelzen des unreinen Salzes hat zwar seinen entschiedenen Vortheil, denn die metallischen Salze werden dadurch gewifs zerlegt, und der etwa vorhandene Arsenik wird völlig verflüchtigt. Doch ist es möglich, dafs während der kurzen Zeit des Schmelzens noch etwas Säure zurück bleibt, wodurch ein kleiner Theil der vorhandenen Metalle ebenfalls wieder mit aufgelöst werden kann; ob dieſs der Fall sey, erfährt man sehr leicht, wenn die Auflösung mit ätzendem Ammonium (61.) geprüft wird; dieſes hat eine nähere Verwandtschaft zur Salzsäure als die Metalloxyde, letztere werden daher ausgeschieden, und erscheinen als Niederschläge, doch mufs man bey der Prüfung mit dem Ammonium sehr sparsam zu Werke gehen, weil dasselbe, im Ueberfluſs zugesetzt, das etwa vorhandene durch dasselbe gefällten Kupferoxyd wieder auflösen würde (31.), und bey der geringen Menge des letztern wird die hierdurch entstandene blaue Farbe in der verdünnten Flüſsigkeit wenig oder gar nicht bemerkbar seyn. Das Ammonium mufs aber auch völlig von Kohlensäure frey seyn, weil sonst durch die Mitwirkung der Kohlensäure auch die Erden gefällt werden, doch wird die etwa vorhandene Thonerde durch das ätzende Ammonium ebenfalls ausgeschieden, welcher Umstand hier sehr zu Statten kommt. Zeigt sich nun durch dieſes Prüfungsmittel wirklich ein Niederschlag, so kann der metallische und thonerdige Gehalt der ganzen Auflösung durch ätzendes Ammonium abgeschieden werden, wodurch etwas salzsaures Ammonium erzeugt wird, welches wegen

ſeiner Auflöslichkeit im Waſſer, bey der Kryſtalliſation der ſalzſauren Baryterde, mit der ſalzſauren Strontin- und Kalkerde zugleich zurück bleibt. Herrn Weſtrumbs Methode iſt, ob ſie gleich weitläuftiger und koſtbarer iſt, dennoch deſshalb ſehr vortheilhaft, weil durch ſie ein völlig reines Salz erhalten werden muſs. Bey dem Zuſammenſchmelzen des Schwerſpaths mit dem Kali geht die nämliche ſchon erwähnte wechſelſeitige Zerlegung vor ſich, nur bleibt weniger Schwerſpath unzerſetzt. Das Schmelzen der erhaltenen ſalzſauren Baryterde hat den ſchon angeführten Zweck, nun aber ſchlägt Herr Weſtrumb das Auskochen des geſchmolzenen fein gepülverten Salzes mit Weingeiſt vor, und dieſs hat ſeinen weſentlichen Nutzen, denn der Weingeiſt löſt nicht nur die ſalzſaure Strontin-, Kalk-, und Thonerde auf, ſondern er nimmt auch das etwa noch vorhandene ſalzſaure Kupfer und Eiſenoxyd in ſich auf. Man könnte nun jetzt ſchon die zurück bleibende ſalzſaure Baryterde für rein erklären, doch geht Herr Weſtrumb noch weiter, indem die Baryterde aus der ſalzſauren Auflöſung durch Natrum gefällt, ausgeſüſst, getrocknet, und von neuem in reiner Salzſäure aufgelöſt werden ſoll. Das Kochen dieſer Lauge mit Baryterde hat den Zweck, daſs die noch vorhandenen Metalloxyde und Erden hierdurch völlig ausgeſchieden werden müſſen, weil ſich die Baryterde mit der Salzſäure verbindet, wodurch erſtere gefällt werden. Eine ſo gereinigte Auflöſung der ſalzſauren Baryterde wird bey der Kry-

ſtalliſation gewiſs bis zum kleinſten Theil ein völlig reines Salz liefern.

Die letzte Methode, die Baryterde rein darzuſtellen, gründet ſich auf die Eigenſchaft der Salpeterſäure, mit derſelben ein ſchwer auflösliches Salz darzuſtellen. Bey der Auflöſung der unreinen kohlenſauren Baryterde, wobey der Schwerſpath zurück bleibt, nimmt die Salpeterſäure alle der erſtern beygemengte Erden und Metalloxyde in ſich auf, ſie bildet mit denſelben ſehr leicht auflösliche Salze. Wird daher die Auflöſung bis zum zwölften Theil ihres Volumens abgeraucht, ſo ſcheidet ſich die ſalpeterſaure Baryterde gröſsten Theils in konkreter Geſtalt aus, alle übrige mit der Salpeterſäure verbundene Erden und Metalloxyde aber bleiben in der noch vorhandenen Flüſſigkeit aufgelöſt.

Die nahe Verwandtſchaft der Baryterde zur Schwefelſäure qualificirt die leicht auflöslichen Verbindungen derſelben mit Säuren, zu den empfindlichſten Reagentien gegen die Schwefelſäure. Dieſe bildet mit der Baryterde ein völlig unauflösliches Salz, die ſchwefelſaure Baryterde (wiederhergeſtellter Schwerſpath), welches ſich durch die Trübung der Flüſſigkeit bemerkbar macht. Deſshalb muſs auch zur Auflöſung der Barytſalze jederzeit deſtillirtes Waſſer angewendet werden, weil das Brunnenwaſſer jederzeit aufgelöſten Gyps (ſchwefelſaure Kalkerde) enthält, welche eine Zerſetzung des Barytſalzes bewirkt. Auch die gebrannte Baryterde kann als treffliches Reagens gegen die Schwefelſäure angewendet werden, weil ſie wie die Kalk-

erde in ihrem von Kohlenſäure freyen Zuſtande im Waſſer auflöslich iſt.

Die ſalzſaure Baryterde muſs von völlig weiſser Farbe ſeyn, weil eine ins Gelbe oder Grüne ſich neigende Farbe einen Gehalt an Eiſen oder Kupfer zeigt. An der Luft darf ſie nicht feuchten, ſonſt enthält ſie Salzſaure Kalk- oder Thonerde. Der mit ihr gekochte Weingeiſt darf nicht mit karminrother Flamme brennen, denn dieſs iſt Eigenſchaft der Strontinerde. Völlig von Kohlenſäure freyes Ammonium darf, wie ſchon erwähnt iſt, die Auflöſung nicht trüben, ſonſt war Thonerde, Eiſen- oder Kupferoxyd zugegen, welches letztere, wenn es in merklicher Quantität vorhanden iſt, die Auflöſung beym Ueberſchuſs des Ammoniums blau färbt. Hahnemanns Weinprobe (24.), ſo wie das geſchwefelte Ammonium (63.), darf keinen Niederſchlag hervor bringen, weil hierdurch Metallgehalt angezeigt wird.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ter Th. 2ter Bd. S. 95. und 118.

Syſtem. Grundriſs der allgem. Experimentalchemie von D. S. F. Hermbſtädt, 1793. 2ter Theil, §. 487 — 489.

Handbuch der Apothekerkunſt von J. F. Weſtrumb, 3te Abtheil. §. 559 — 562, und 4te Abtheil. §. 738. u. 739.

Grundriſs der theoret. experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbſtädt. 3ter Theil. 1808.

27) *Bismuthum oxydatum, Magisterium Bismuthi, Magisterium Marcasittae. (Blanc d'Espagne.)* (Schminkweifs, Wifsmuthweifs.)

Man trage gröblich zerftofsenes Wifsmuthmetall in kleinen Portionen in reine verdünnte Salpeterfäure. Die Auflöfung erfolgt fehr fchnell, mit Entwickelung vieler rother Dämpfe, man fährt mit dem Eintragen des Wifsmuths fo lange fort, bis die letzte Portion unaufgelöft bleibt. Während der Auflöfung fcheidet fich ein fchwarzes Pulver aus, von welchem die völlig klare farbenlofe Flüffigkeit abgegoffen, und der letzte trübe Theil derfelben durch Filtration gefchieden werden kann. Diefe Flüffigkeit wird nun mit 30 Theilen ihres Gewichts deftillirtem Waffer gemifcht, wobey fich ein weifses fehr zartes Pulver ausfcheidet, welches, nachdem es edulcorirt und getrocknet worden, das verlangte Präparat darftellt. In der Flüffigkeit befindet fich noch ein beträchtlicher Antheil Wifsmuthoxyd aufgelöft, mehrentheils fchlägt man daffelbe durch kohlenfaures Alkali nieder, wobey es in gelber Farbe erfcheint, und mengt es mit dem durch die Verdünnung erhaltenen Niederfchlag. Diefer aber erhält dadurch eine gelbe Farbe, welche bey feiner Anwendung als Schminke fehlerhaft ift. Beffer thut man diefes noch aufgelöfte Wifsmuthoxyd durch kohlenfaures Ammonium zu fällen, wo es dann wegen feiner reinen weifsen Farbe und fehr lockern Befchaffenheit fehr gut mit dem erften Niederfchlag gemengt werden kann. Doch ift in neue-

ren Zeiten das Wiſsmuthoxyd auch als Medicament angewendet worden, und man kann daher das noch in der Flüſſigkeit aufgelöſte durch kohlenſaures Kali niederſchlagen, und nachdem es vollkommen edulcorirt und getrocknet worden, zum innerlichen Gebrauch aufbewahren.

Einen noch ſchöneren zum Schminken anwendbaren Niederſchlag erhält man, wenn die ſalpeterſaure Wiſsmuthauflöſung zu einer ſehr verdünnten filtrirten Auflöſung des Kochſalzes geſetzt wird.

Bey der Auflöſung des Wiſsmuths in Salpeterſäure wird letztere (wie in No. 25.) zum Theil zerſetzt, indem ſie Sauerſtoff an den Wiſsmuth abſetzt, wodurch dieſer in Oxyd verwandelt, und in der unzerſetzten Säure auflösbar wird. Das hierbey entſtehende ſalpeterhalbſaure Gas (10.) entweicht, und iſt die Urſache der rothen Dämpfe, indem es bey ſeiner Berührung mit der atmoſphäriſchen Luft zerſetzt wird. Der ſchwarze Niederſchlag, welcher ſich faſt jederzeit bey der Wiſsmuthauflöſung zeigt, rührt von dem, dem Metall beygemiſchten, Schwefel her, welcher in Verbindung mit einem Theil Wiſsmuth dieſen Niederſchlag bildet. Man hat die Zerſetzung der concentrirten ſalpeterſauren Wiſsmuthauflöſung durch Waſſer bisher immer dadurch erklärt, daſs die Salpeterſäure nur im concentrirten Zuſtande den Wiſsmuthkalk aufgelöſt erhalte. Ihre Verwandtſchaft zum Waſſer ſey aber gröſser, als die zum Wiſsmuth, weſshalb ſie bey der Verdünnung mit dem Waſſer in Verbindung trete, wobey das Wiſsmuthoxyd ausgeſchieden werde. Neuere Beobachtungen

haben aber gezeigt, dafs der auf diefe Art erhaltene Niederfchlag eine Verbindung der Salpeterfäure mit dem Wifsmuthoxyd fey. Das falpeterfaure Wifsmuthoxyd ift fehr fchwer auflöslich im Waffer, und kann nur dann eine concentrirte Auflöfung bilden, wenn die Säure prädominirt. Durch die Verdünnung mit Waffer aber wird die überflüffige Säure aus der concentrirten Auflöfung abgefchieden, indem fie mit dem Waffer in Verbindung tritt, und nun fällt das neutralifirte falpeterfaure Wifsmuthoxyd als höchft fchwer auflöslich zu Boden. Doch bleibt in der Flüffigkeit noch etwas falpeterfaures Wifsmuthoxyd aufgelöft, welches nun entweder durch kohlenfaures Kali oder Natrum, oder auch durch kohlenfaures Ammonium, ausgefchieden werden kann, indem fich die Salpeterfäure mit dem Alkali verbindet, das hierdurch abgefchiedene Wifsmuthoxyd aber mit der aus dem Alkali frey gewordenen Kohlenfäure in Verbindung tritt.

Dafs der zuerft erhaltene Niederfchlag wirklich kein reines Wifsmuthoxyd ift, davon kann man fich überzeugen, wenn man denfelben nach der vollkommenften Edulcoration mit Schwefelfäure behandelt, diefe hat eine nähere Verwandtfchaft zum Wifsmuthoxyd als die Salpeterfäure, fie verbindet fich mit demfelben, und fcheidet, wenn fie vorher etwas verdünnt wurde, die Salpeterfäure in tropfbar flüffiger Geftalt aus. Auch kann man fich davon überzeugen, wenn man einige Tropfen der falpeterfauren Auflöfung in eine fehr grofse Quantität deftillirtes Waffer fchüttet. Es zeigt fich bey diefer fehr

ſtarken Verdünnung der Auflöſung kein Niederſchlag, welches doch, wenn die zuerſt angegebene Urſache richtig wäre, geſchehen müſste; es ſetzen ſich aber nach einiger Zeit an den Wänden des Glaſes ſehr kleine, aber deutlich zu unterſcheidende, Kryſtalle an, welche ſich bey näherer Prüfung ganz als ſalpeterſaurer Wiſsmuth verhalten. Die groſse Menge des hier angewendeten Waſſers war vermögend, den neutralen ſalpeterſauren Wiſsmuth einige Zeit aufgelöſt zu erhalten, und nur nach und nach ſcheidet ſich derſelbe in Kryſtallenform aus.

Der Niederſchlag, welcher bey der Vermiſchung der ſalpeterſauren Wiſsmuthauflöſung mit Kochſalzauflöſung entſteht, iſt ſalzſaures Wiſsmuthoxyd, welches ebenfalls ſehr ſchwer auflöslich iſt. Es findet dabey eine wechſelſeitige Zerlegung Statt, indem ſich die Salpeterſäure mit dem Natrum des Kochſalzes zum ſalpeterſauren Natrum (*Natrum nitricum*, *nitrum cubicum*, kubiſcher Salpeter) verbindet, die Salzſäure hingegen mit dem Wiſsmuthoxyd den ſalzſauren Wiſsmuth darſtellt, welcher, wenn er mit überſchüſſiger Säure verbunden iſt, in wenigem Waſſer ebenfalls ſehr leicht, bey ſeiner Neutraliſation hingegen ſehr ſchwer, auflöslich iſt.

Der Niederſchlag, welchen man bey der Verdünnung der ſalpeterſauren Auflöſung mit Brunnenwaſſer erhält, iſt nie von ſo ſchöner Beſchaffenheit, als der mit deſtillirtem Waſſer erhaltene.

Das Brunnenwaſſer enthält ſchwefelſaure Kalkerde (Gyps), Kochſalz, und wegen ſeines Kohlen-

säuregehalts, auch kohlensaurer Kalkerde, aufgelöst. Es wird also schwefelsaurer und salzsaurer Wismuth entstehen, und die kohlensaure Kalkerde fällt einen kohlensauren Wismuth, indem hier ebenfalls eine wechselseitige Zerlegung des salpetersauren Wismuths und der kohlensauren Kalkerde Statt findet.

Der Wismuthniederschlag erhält durch die Einwirkung der Sonnenstrahlen eine braune Farbe, er muss daher im Dunkeln getrocknet und aufbewahrt werden, und eben deshalb ist er auch ein sehr zweckwidriges Schminkmittel, weil er mit der Zeit die Haut braun färbt.

Seine Güte besteht in der vollkommenen weissen Farbe und Lockerheit.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800. 2ten Th. 2ter Bd. §. 2321.

Handbuch der Chemie von eben demselben 1795, 3ter Theil §. 2611—2614.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie etc. von D. S. F. Hermbstädt, 3ter Theil. 1808.

28) *Calcarea sulphurata, Hepar sulphuris calcareum, seu terrestre.* (Geschwefelte Kalkerde, kalkerdige Schwefelleber.)

Die neue preussische Pharmacopoe gibt hierzu folgende Vorschrift.

Zwey Theile reine, zu gröblichem Pulver gestossene, gebrannte Kalkerde werden mit einem Theil reinen gepülverten Schwefel gemengt. Hierauf wird das Gemenge langsam mit sechzehn

Theilen kochenden Waſſer auf einen Theil Schwefel übergoſſen. Wird das Waſſer, beſonders im Anfange, in kleiner Menge zugegoſſen, ſo entſteht eine ſehr ſtarke Erhitzung, welche die innige Vereinigung des Schwefels mit der Kalkerde ſehr befördert. Die breyartige Maſſe wird jetzt bis zur völligen Trockne abgeraucht, und in feſt verſchloſſenen Gläſern zum Gebrauch aufbewahrt. Wenn man kohlenſaure Kalkerde mit dem halben Theil Schwefel in einem bedeckten Tiegel eine Viertelſtunde lang roth glühen läſst, ſo erhält man ebenfalls eine geſchwefelte Kalkerde. Nur aber muſs der Tiegel ſehr genau bedeckt, und noch ſicherer müſſen die Fugen zwiſchen dem Deckel und Tiegel, bis auf eine kleine Oeffnung, durch welche das ſich entwickelnde Gas ausſtrömen kann, mit einem aus Bolus und Sand angekneteten Teig verſtrichen werden, damit ein Theil des Schwefels durch Zufluſs der Luft nicht verbrannt und in Schwefelſäure verwandelt werden kann.

Auf eine dritte Art kann man die geſchwefelte Kalkerde bereiten, wenn man 8 Theile reine ſchwefelſaure Kalkerde (Gyps) mit 1 Theil Kohlenpulver mengt, und dieſs Gemenge in einem ebenfalls gut verſchloſſenen Tiegel eine Viertelſtunde lang durchglüht, und die durchgeglühete erkaltete Maſſe, welche nun nicht mehr ſchwefelſaure, ſondern geſchwefelte, Kalkerde enthält, in gut verſchloſſenen Gefäſsen aufbewahrt.

Ehemals hielt man die geſchwefelten Alkalien und Erden für eine bloſse Verbindung dieſer Stoffe

mit dem Schwefel. Neuere Verſuche aber haben bewieſen, daſs dieſe einfache Verbindung gar nicht möglich ſey. Denn völlig trockne Alkalien und Erden und völlig trockner Schwefel gehen keine Verbindung ein. Es iſt zu dieſer Verbindung jederzeit der Waſſerſtoff nöthig, welcher, wie Berthollet *) bewieſen hat, mit dem Schwefel zuerſt eine Verbindung eingeht, die wir Schwefelwaſſerſtoff (*hydrogène ſulphure*) oder Hydrothionſäure (*acidum hydrothionicum*) nennen. Dieſe Verbindung erzeugt ſich ſo wohl, wenn der freye Waſſerſtoff in Gasform unmittelbar mit ſchmelzendem Schwefel in Berührung gebracht wird, als auch durch die Zerſetzung des bey der Bereitung der geſchwefelten Kalkerde gegenwärtigen Waſſers. Dieſes tritt nämlich ſeinen Sauerſtoff dem Schwefel ab, wodurch Schwefelſäure entſteht, die ſich hier mit der Kalkerde, oder in andern Fällen mit der vorhandenen alkaliſchen Baſis, verbindet, der aus dem Waſſer frey gewordene Waſſerſtoff hingegen tritt mit einem Theil des Schwefels in Verbindung, wodurch der Schwefelwaſſerſtoff (die Hydrothionſäure) entſteht, welcher die Eigenſchaft hat, ſich mit den Alkalien und Erden zu verbinden, dieſs geſchieht auch hier, indem ſich der Schwefelwaſſerſtoff mit der Kalkerde verbindet, und ſchwefelwaſſerſtoffte Kalkerde (*hydrogène ſulphure de chaux*) oder Hydrothionſäure, Kalkerde (*calcarea hydrothionica*) entſteht, welche nur die Fähigkeit beſitzt, mit dem

*) Allgemeines Journal der Chemie, von D. A. N. Scherer, 1. Bd. 4. Heft S. 367.

Schwefel in Verbindung zu gehen, da hingegen ohne den hier zwifchen dem Schwefel und der Kalkerde aneignend wirkenden Schwefelwafferftoff keine Verbindung beider möglich ift. Wir haben für diefe dreyfache Verbindung der Kalkerde mit dem Schwefel und Schwefelwafferftoff im Deutfchen noch keinen paffenden Namen, denn der Name gefchwefelte Kalkerde, welchen wir diefer Verbindung geben, bezeichnet blofs die Kalkerde und den Schwefel, ohne den Schwefelwafferftoff anzudeuten. Die Franzofen nennen diefe Verbindung *fulphure hydrogène de chaux* im Gegenfatz der wirklich gefchwefelten Kalkerde, von welcher der Schwefelwafferftoff durch anhaltendes Glühen getrennt ift, welche fie *fulphure de chaux* nennen.

Doch werde ich den Namen gefchwefelte Kalkerde hier für die dreyfache Verbindung des Schwefels, Schwefelwafferftoffs und der Kalkerde, aus den fchon (24.) angeführten Gründen beybehalten. (Richtiger könnte man diefe Verbindung im Deutfchen hydrothionifirte Schwefelkalkerde (*Calcaria fulphurata hydrothionica*) nennen. *H.*) Aus dem hier Gefagten erklärt fich nun fchon die erfte Bereitungsart der gefchwefelten Kalkerde von felbft. Die gebrannte Kalkerde, welche ihres Kryftallifationswaffers beraubt worden ift, verbindet fich mit einem Theil des zugefetzten Waffers, wodurch aus demfelben eine fehr grofse Menge Wärmeftoff abgefchieden wird, *) die fich nun als freye Wärme

*) Man hat fich lange über die Urfache der Erhitzung geftritten, welche bey der Vermifchung der gebrannten Kalk-

durch die Erhitzung der Maſſe bemerkbar macht. Sie befördert hierbey zugleich die Zerlegung des Waſſers, bey der Entſtehung des Schwefelwaſſerſtoffs und der Schwefelſäure; auch befördert ſie die Verbindung der hierdurch entſtandenen ſchwefelwaſſerſtofften (hydrothionſauren) Kalkerde mit dem noch gegenwärtigen Schwefel, wodurch nun erſt die geſchwefelte Kalkerde entſtehen kann. Bey der zweyten Bereitungsart iſt die Gegenwart des Waſſers eben ſo unbedingt nöthig, als bey der erſten, und ob wir gleich nicht unmittelbar Waſſer hinzu bringen, ſo enthält doch die kohlenſaure Kalkerde, welche jederzeit ein, obgleich für uns zuweilen faſt unmerkbares, kryſtalliniſches Gefüge hat, ebenfalls Waſſer, ſo wie auch dem trockenſten Schwefel noch Feuchtigkeit anhängt, welche zur Erzeugung des Schwefelwaſſerſtoffs beyträgt. Es geht aber hier keine Ver-

erde mit Waſſer Statt findet, bis endlich Hermbſtädt durch entſcheidende Verſuche dargethan hat, daſs dieſe Wärme, welche vorher in dem Waſſer als unmerkbare Wärme (ſ. No. 16. Anm.) vorhanden war, aus demſelben frey werde. Die Salze, worunter auch die Kalkerde im kohlenſauren Zuſtande zu rechnen iſt, enthalten nämlich in ihrem kryſtalliniſchen Zuſtande das Waſſer in feſtem Zuſtande als Eis, weſshalb es auch einige Chemiker-Kryſtalliſationseis nennen. Die Kalkerde wurde nun beym Brennen aller ihrer Feuchtigkeit beraubt, und zeigt in dieſem waſſerfreyen Zuſtande ein groſses Beſtreben, ſich mit dem Waſſer zu verbinden. Wird nun Waſſer auf gebrannte Kalkerde gegoſſen, ſo verbindet ſich die Kalkerde mit einem Theil deſſelben; dieſes Waſſer geht aber in den Zuſtand des Eiſes über, wodurch aller Wärmeſtoff, welcher es vorher in tropfbar flüſſigem Zuſtande erhielt, entbunden wird, und dieſer frey gewordene Wärmeſtoff bewirkt nun die Erhitzung.

einigung der kohlenſauren Kalkerde mit dem Schwefelwaſſerſtoff und dem Schwefel vor ſich, ſondern die Kohlenſäure entweicht in der Glühehitze, die Kalkerde wird ätzend, und geht erſt in dieſem Zuſtande jene Verbindung ein. Anders aber verhält ſich die Sache beym Glühen des Gypſes mit Kohle. Der Gyps kann vorher durchs Brennen von aller Wäſsrigkeit befreyt ſeyn, und doch wird dieſe Verbindung entſtehen, weil die gewöhnliche Kohle nie ganz von Waſſerſtoff frey iſt. Die Aetiologie iſt folgende. Der Kohlenſtoff und Waſſerſtoff entziehen der im Gyps enthaltenen Schwefelſäure ihren Sauerſtoff, es entſteht Kohlenſäure mit Waſſer, und durch den gänzlichen Verluſt an Sauerſtoff wird die Schwefelſäure in Schwefel verwandelt. Jetzt ſind dieſelben Stoffe vorhanden, wie bey den vorigen Operationen. Das entſtandene Waſſer ſetzt ſeinen Sauerſtoff an den Schwefel ab, ein kleiner Theil des letztern wird von neuem in Schwefelſäure verwandelt, welche mit der Kalkerde in Verbindung tritt, der frey gewordene Waſſerſtoff hingegen tritt nun mit dem Schwefel in die Verbindung des Schwefelwaſſerſtoffs, welcher nun wie oben mit der Kalkerde und dem noch freyen Schwefel die dreyfache Verbindung hervor bringt.

Hieraus folgt, daſs die Produkte dieſer drey verſchiedenen Bereitungsarten ſich ganz gleich verhalten, und als nähere Beſtandtheile enthalten müſſen: Schwefelſäure, Schwefelwaſſerſtoff, Schwefel und Kalkerde.

Die durch die Wafſerzerſetzung entſtandene Schwefelſäure iſt aber zur Erzeugung der geſchwefelten Kalkerde nicht unbedingt nothwendig, und entſteht hier bloſs zufällig. Denn wenn man mit Schwefelwaſſerſtoff verbundene Kalkerde mit Schwefel behandelt, ſo entſteht ebenfalls geſchwefelte Kalkerde, ohne daſs eine Schwefelſäure-Erzeugung dabey Statt findet, weil hier der Schwefelwaſſerſtoff bereits gebildet iſt.

In der Aetiologie bey der Weinprobe (24.) iſt gezeigt worden, daſs, wenn man eine Auflöſung des Schwefelwaſſerſtoffs im Waſſer der Luft ausſetzt, erſterer nicht zerſetzt werde, ſondern wegen ſeines Beſtrebens, in Gasform zu erſcheinen, aus der Flüſſigkeit entweiche, und ſich mit der atmoſphäriſchen Luft verbinde, ohne von derſelben zerſetzt zu werden; anders aber verhält es ſich, wenn derſelbe mit einer alkaliſchen Baſis verbunden iſt. Wird z. B. ſchwefelwaſſerſtoffte (hydrothionſaure) Kalkerde der Luft ausgeſetzt, ſo wirkt der Sauerſtoff derſelben zuerſt auf den Waſſerſtoff, wodurch Waſſer erzeugt wird, und zugleich ſcheidet ſich der vorher mit dem Waſſerſtoff verbundene Schwefel aus; doch wirkt der Sauerſtoff auch auf einen Antheil Schwefel, und verwandelt denſelben in ſchwefelichte Säure, welche nun mit der Kalkerde in Verbindung tritt. Das nämliche findet Statt, wenn geſchwefelte Kalkerde der Einwirkung der Luft ausgeſetzt wird. Der Schwefelwaſſerſtoff erleidet hier die nämliche Zerſetzung wie im vorigen Fall, aber es wird hierbey eine weit gröſsere Menge Schwefel ausgeſchieden,

weil in dieſer Verbindung der Schwefelwaſſerſtoff auch noch bloſsen Schwefel mit der Kalkerde in Verbindung erhalten hatte; wird nun dieſes Verbindungsmittel zerſetzt, ſo kann natürlich die Verbindung der Kalkerde mit dem Schwefel nicht mehr Statt finden, und letzterer wird ausgeſchieden. Der Umſtand, daſs bey dieſer Zerſetzung des Schwefelwaſſerſtoffs nicht Schwefelſäure, ſondern ſchwefelichte Säure, gebildet wird, da doch bey der Bereitung der geſchwefelten Kalkerde durch die Zerſetzung des Waſſers Schwefelſäure entſteht, erklärt Berthollet ſehr ſcharfſinnig dadurch, daſs im erſtern Falle der Sauerſtoff aus der Luft genommen werde, wo er dann wegen ſeines Beſtrebens, mit dem Wärmeſtoff in Verbindung zu bleiben, nicht mit der Intenſität auf den Schwefel wirken könne, als im zweyten Falle, wo derſelbe aus der Verbindung mit dem Waſſerſtoff unmittelbar an den Schwefel trete, ohne vorher von der Verwandtſchaft zum Wärmeſtoff afficirt zu werden; es müſſe daher im erſtern Falle ſchwefelichte Säure, im zweyten aber Schwefelſäure, entſtehen. Die entſtandene ſchwefelichte Säure trägt nun zur weiteren Zerſetzung des Schwefelwaſſerſtoffs mit bey, indem ſie ihren Sauerſtoff an den Waſſerſtoff abtritt, wodurch der Schwefel aus dem Schwefelwaſſerſtoff, und derjenige Theil, welcher durch den Verluſt an Sauerſtoff aus der Verbindung der ſchwefelichten Säure abgeſchieden wurde, ausgeſchieden wird. Deſshalb iſt auch die ſchwefelichte Säure nicht eher als nach völliger Zerſetzung der geſchwefelten Kalkerde bemerkbar, weil nun zur

Zerſetzung des zuletzt entſtandenen Antheils derſelben kein Schwefelwaſſerſtoff mehr vorhanden iſt.

Wird die ganz friſch bereitete ſchwefelwaſſerſtoffte (hydrothionſaure) Kalkerde in aufgelöſtem oder trockenen Zuſtande mit einer Säure, welche an den Waſſerſtoff keinen Sauerſtoff abtreten und hierdurch die Zerſetzung des Schwefelwaſſerſtoffs bewirken kann, behandelt; ſo ſcheidet ſich kein Schwefel aus, denn der Schwefelwaſſerſtoff verbindet ſich mit dem in der Säure vorhandenen Wärmeſtoff, und entweicht in Gasgeſtalt: hatte hingegen derſelbe vorher ſchon durch die Einwirkung der Luft eine Zerſetzung erlitten, ſo wird ſich etwas Schwefel ausſcheiden. Anders aber verhält es ſich mit der geſchwefelten Kalkerde; die Säure verbindet ſich wie im erſten Fall mit der Kalkerde, und der Schwefelwaſſerſtoff entweicht in Gasgeſtalt, aber der noch in der Verbindung enthaltene Schwefel wird ausgeſchieden. Dieſs iſt auch der Fall, wenn dieſelbe der atmoſphäriſchen Luft ausgeſetzt wird, wo nicht nur der Sauerſtoff, ſondern auch die Kohlenſäure, zur Zerſetzung beyträgt, indem ſich letztere mit der Kalkerde verbindet, wodurch der Schwefel und Schwefelwaſſerſtoff ausgeſchieden werden.

Man kann die geſchwefelte Kalkerde völlig vom Schwefelwaſſerſtoff befreyen, wenn ſie anhaltend geglüht wird, und es bleibt nun bloſs der Schwefel mit der Kalkerde zurück. Behandelt man dieſe Verbindung mit völlig waſſerfreyen Säuren, ſo entbindet

ſich nach Fourcroy *) kein Schwefelwaſſerſtoffgas, welches zu erwarten iſt, da daſſelbe ſchon während des Glühens entwich, und hier wegen Mangels an Waſſer die neue Entſtehung des Schwefelwaſſerſtoffs unmöglich iſt. Werden hingegen mit Waſſer verdünnte Säuren angewendet, ſo wird der Schwefelwaſſerſtoff von neuem nach der ſchon hierüber aufgeſtellten Theorie gebildet, er verbindet ſich aber zugleich mit dem Wärmeſtoff der Säure, und entweicht in Gasgeſtalt. Ein mehreres über die Verbindungen des Schwefelwaſſerſtoffs und deſſen Eigenſchaften ſehe man No. 24. 29. 50. 57. und 86.

Die geſchwefelte Kalkerde iſt im Waſſer auflösbar, welches ſchon aus dem vorher Geſagten erhellet. Die Auflöſung hat eine zitrongelbe Farbe, und den dem Schwefelwaſſerſtoff eigenthümlichen Geruch nach faulen Eyern. Wegen der leichten Zerſetzbarkeit derſelben muſs ſo wohl die trockene geſchwefelte Kalkerde, als auch die Auflöſung derſelben, in völlig luftdicht verſchloſſenen Gefäſsen aufbewahrt werden. Obgleich aufser der Kalkerde noch mehrere Erden mit dem Schwefel und Schwefelwaſſerſtoff in Verbindung gehen können, ſo iſt bis jetzt doch nur die geſchwefelte Kalkerde als Arzeneymittel angewendet worden. Bey ihrer ſo einfachen Bereitung können wol nicht füglich Fehler vorfallen. Ihre Güte beſteht darin, daſs ſie durch die Einwirkung der Luft noch wenig oder gar keine Zerſetzung erlitten hat. Dieſs findet man, wenn man ſie in Waſſer auflöſt, und dieſer Auflöſung eine Säu-

*) Berthollet a. a. O. S. 374.

re zuſetzt, wobey ſich Schwefel ausſcheiden, und Schwefelwaſſerſtoffgas, welches ſich durch den Geruch bemerkbar macht, entweichen muſs. Hat die Auflöſung nur eine ſehr blaſsgelbe Farbe, ſo iſt dieſs ein Beweis, daſs durch die Einwirkung der Luft der gröſste Theil des Schwefels bereits ausgeſchieden iſt, und ſie muſs daher friſch bereitet werden.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800. 2. Theils 2. Band. S. 185.

Syſtem. Handbuch der Chemie, von eben demſelben, 1794. 1ſter Theil §. 609—613.

Handbuch der Apothekerkunſt von J. F. Weſtrumb. §. 675. u. 676.

Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie, von eben demſelben. 3ter Theil. etc. 1800.

29) *Calcarea ſulphurato ſtibiata, Calx antimonii cum ſulphure.* (Kalkerdige Spieſsglanzleber, Hoffmanns Spieſsglaskalk mit Schwefel.)

Nach Hoffmanns Vorſchrift werden 10 Theile gebrannte Auſterſchalen, oder eine andere völlig reine gebrannte Kalkerde, mit 4 Theilen fein gepülverten Spieſsglanz und 3 Theilen reinem Schwefel innig gemengt. Das Gemenge wird in einem Tiegel, auf welchen man einen Deckel mit einem aus Bolus und Sand verfertigten Teig aufkittet, eine Stunde lang mäſsig geglüht. Nach dem Erkalten findet ſich das vorher ſchwarze Gemenge in eine röthlich gelbe Maſſe verwandelt, welche das verlangte Präparat darſtellt. Es wird, nachdem es zer-

rieben worden, in feſt verſchloſſenen Gläſern aufbewahrt. Man hat ſich bey dieſer Arbeit ſehr vor zu ſtarkem Feuer zu hüten, welches eine Zerſetzung des Präparats bewirken kann.

Weit zweckmäſsiger iſt die in der neuen preuſs. Pharmacopoe gegebene Vorſchrift, nach welcher immer ein gleichförmiges Mittel erhalten werden muſs. Es werden 3 Theile reine friſch gebrannte Kalkerde mit einem Theil Spiefsglanzſchwefel (86.) genau gemengt. Das Gemenge wird hierauf mit 6 Theilen kochendem Waſſer übergoſſen. Letzteres muſs, wie bey Bereitung der geſchwefelten Kalkerde (28.), nur in kleinen Portionen zugeſetzt werden, um eine ſtarke Erhitzung der Maſſe zu bewirken; nachdem alles Waſſer zugeſetzt iſt, wird die Miſchung in einer porzellanenen Schale bis zur vollkommenen Trockne abgeraucht, wo ſie dann ein weifsgelbes Pulver darſtellt, welches in wohl verwahrten Gläſern vor dem Zutritt der Luft bewahrt werden muſs.

Dieſes Mittel iſt eine Verbindung der geſchwefelten Kalkerde (28.) mit dem Spiefsglanzſchwefel (86.), beide ſind an ihrem Ort weitläuftig abgehandelt worden, ſo daſs auch hier eine Aetiologie überflüſſig ſeyn würde. Ich begnüge mich daher, nur folgendes hinzu zu ſetzen. Bey der erſten Bereitung wirkt das dem Spiefsglanz (deſſen Beſtandtheile Spiefsglanzmetall und Schwefel ſind) und dem Schwefel anhängende Waſſer auf das Spiefsglanzmetall, indem es ſeinen Sauerſtoff an daſſelbe abſetzt und es oxydirt. Der hierdurch frey gewordene Waſſerſtoff ver-

bindet ſich mit dem Schwefel, wodurch Schwefelwaſſerſtoff (Hydrothionſäure) entſteht. Dieſer verbindet ſich nun ſo wohl mit dem entſtandenen Spieſsglanzoxyd, als mit der Kalkerde, und dieſe Verbindungen nehmen nun noch einen Antheil Schwefel in ſich auf. Das erhaltene Prodükt iſt alſo eine Verbindung der Kalkerde und des Spieſsglanzoxyds mit Schwefelwaſſerſtoff (Hydrothionſäure) und Schwefel. Durch zu ſtarkes und anhaltendes Glühen wird aber der Schwefelwaſſerſtoff, (die Hydrothionſäure), ſo wie ein Theil des Schwefels ſelbſt, entweichen, wodurch die Miſchung zum Theil zerſetzt wird.

Die zweyte Bereitungsart iſt ganz derjenigen der geſchwefelten Kalkerde (28.), welche die neue preuſs. Pharmacopoe angibt, gleich; nur daſs hier nicht bloſser Schwefel, ſondern auch Spieſsglanzoxyd und ſchon gebildeter Schwefelwaſſerſtoff (Hydrothionſäure), vorhanden iſt. Das erhaltene Produkt muſs von dem nach Hoffmanns Vorſchrift erhaltenen beträchtlich verſchieden ſeyn, da hier nur der mit dem Spieſsglanzoxyd verbundene Schwefel vorhanden iſt, welcher nun auch mit der Kalkerde in Verbindung tritt. Hierbey wird derſelbe durch das vorhandene Waſſer auch noch zum Theil in Schwefelſäure und Schwefelwaſſerſtoff verwandelt. Es muſs daher dieſe Verbindung auſser einem geringen Antheil Schwefelſäure *) weniger Schwefel und

*) Bey der zuerſt beſchriebenen Operation konnte keine Schwefelſäure entſtehen, weil das wenige vorhandene Waſſer ſeinen Sauerſtoff nicht an den Schwefel, ſondern

weit mehr Schwefelwafferſtoff (Hydrothionſäure) enthalten, als die nach obiger Vorſchrift enthaltene, weil in dem Spieſsglanzſchwefel ſelbſt Schwefelwafferſtoff (Hydrothionſäure) vorhanden war. Der Unterſchied zeigt ſich auch ſchon durch die verſchiedene Farbe beider Produkte. Dieſe Verbindungen ſind durch die Einwirkung der Luft zerſetzbar, es iſt daher nothwendig, ſie in feſt verſchloſſenen Gläſern aufzubewahren. Beide ſind im Waſſer auflösbar, und eine zugeſetzte Säure muſs aus der Auflöſung einen Spieſsglanzſchwefel fällen, und Schwefelwafferſtoffgas (hydrothionſaures Gas) entbinden. Zu dieſer Prüfung iſt indeſs eine Auflöſung nicht unbedingt nothwendig, denn auch das trockene Pulver wird, wenn es mit einer mit Waſſer verdünnten Säure übergoſſen wird, Schwefelwafferſtoffgas (hydrothionſaures Gas) entwickeln, wenn es durch die Einwirkung der atmoſphäriſchen Luft noch keine beträchtliche Zerſetzung erlitten hat.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800. 2ten Theils 2ter Band, §. 355.

Handbuch der Apothekerkunſt von J. F. Weſtrumb, 6te Abtheilung. §. 1388. 6.

Hermbſtädts Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie. 3ter Theil, 1808.

an das Spieſsglanzmetall abſetzte. Hier aber iſt letzteres im Spieſsglanzſchwefel ſchon oxydirt enthalten. Der Sauerſtoff des Waſſers muſs daher auf den Schwefel wirken.

30) *Cinnabaris, Cinnabaris factitia, seu artificialis, Hydrargirum sulphuratum rubrum.* (Zinnober.)

Der Zinnober findet sich schon in der Natur fertig gebildet. Doch darf dieser natürliche Zinnober (*Cinnabaris nativa*) zum medizinischen Gebrauch nicht angewendet werden, weil derselbe oft sehr schädliche Beymischungen, als Arsenik, Wismuth und mehrere andere Metalle, enthält. Man muss ihn daher künstlich bereiten. Die Vorschriften hierzu sind in Hinsicht des quantitativen Verhältnisses seiner Bestandtheile verschieden; am schönsten erhält man ihn, wenn bey seiner Bereitung die möglichst kleinste Menge Schwefel angewendet wird. Die neue preuss. Pharmacopoe schreibt einen Theil Schwefel auf 6 Theile Queckfilber vor.

Man schmelze den Schwefel in einem irdenen unglasurten Geschirr, und setze hierauf das Queckfilber, welches vorher in einem Schmelztiegel oder eisernen Löffel stark erwärmt wurde, hinzu. Es entsteht eine schwarze Masse, welche über schwachem Feuer unter beständigem Umrühren so lange erhalten wird, bis sie sich ohne nahe gebrachte Flamme von selbst entzündet. Man lässt sie eine halbe Minute brennen, nimmt das Gefäss vom Feuer und bedeckt es genau, um den Zufluss der Luft und die weitere Verbrennung zu verhüten. Doch ist es jederzeit nothwendig, diese Selbstentzündung abzuwarten, weil sie sonst, während der Sublimation des Zinnobers, oft mit heftiger Explosion verbunden, Statt findet, wodurch das Sublimirgefäss zersprengt

und die Maſſe umher geſchleudert wird. Die hier erhaltene ſchwarze Maſſe ſchüttet man in einen Kolben, welchen man, mit einem Ziegelſtück leicht bedeckt, in einen Schmelztiegel ſetzt, und ihn ſo weit mit Sand umſchüttet, als die darin enthaltene Maſſe reicht. Man ſetzt den Tiegel nun in einen gut ziehenden Windofen und gibt, nachdem derſelbe vorher etwas angewärmt worden iſt, ſehr ſchnelles und ſtarkes Glühfeuer. Die im Kolben befindliche Maſſe wird verflüchtiget, und ſetzt ſich im obern Theil als Zinnober an. Weil man aber den Schmelztiegel hier unmittelbar dem Feuer ausſetzt, ſo hat man ſich wohl zu hüten, daſs die Flamme an den obern Theil des Kolbens ſchlägt, in welchem der Zinnober ſich anſetzt, weil, wenn dieſer zu ſtark erhitzt wird, der Zinnober zum Theil ſich völlig verflüchtigt, oder auch das Glas eine Schmelzung erleiden kann. Man vermeidet dieſs, wenn man vorher auf den Rand des Tiegels entweder platte Ziegelſtücke oder Scherben ſo aufkittet, daſs dieſelben nicht nur den Raum zwiſchen dem Kolben und dem Tiegelrande bedecken, ſondern auch nach Verhältniſs der Gröſse des Tiegels ein, anderthalb bis 3 Zoll breites, kreisförmiges Dach auſserhalb des Tiegels bilden, woran die Flamme ſich bricht, und zugleich von dem obern aus dem Tiegel hervor ragenden Theile des Kolbens entfernt wird. Die Kohlen dürfen nicht ganz bis an den Rand des Tiegels reichen. Während der Sublimation hat man darauf zu ſehen, daſs der Hals des Kolbens von dem ſich anhäufenden Zinnober nicht völlig verſtopft werde, indem man von Zeit zu Zeit

mit einem vorher erwärmten eisernen Stabe die Oeffnung untersucht. Da der untere Theil des Kolbens glüht, so kann man durch eine in dem aufgekitteten Dache gelassene kleine Oeffnung sehr gut beobachten, wenn die Sublimation beendigt ist, indem dann auf dem Boden des Kolbens wenig oder gar nichts mehr vorhanden ist. Man kann jetzt das Glühen noch einige Zeit fortsetzen, wodurch die Röthe des Zinnobers erhöht wird. Nach dem Erkalten wird der Kolben zerschlagen, wobey die bey der Sublimation des eisenhaltigen Salmiaks (23.) angegebenen Handgriffe anzuwenden sind. Der Zinnober erscheint als ein compakter krystallinischer dunkel cochenillerother Körper, ohne Geruch und Geschmack. Man zerreibt ihn zum feinsten Pulver, wodurch er eine sehr angenehme rothe Farbe bekommt, deren Schönheit durch etwas während des Reibens zugesetzte sehr verdünnte Salpetersäure oder Essigsäure erhöht wird. Die gröste Vollkommenheit seines äusseren Ansehens erhält er durch das Präpariren auf dem Reibesteine mit Wasser oder Weingeist.

Der hohe Feuersgrad, welcher zur Auftreibung des Zinnobers erfordert wird, macht die Sublimation in der Kapelle sehr beschwerlich. Auf eine andere Art kann man sich aber die Arbeit sehr erleichtern, wenn man das Sublimirgefäs selbst, so weit es mit der schwarzen Masse angefüllt ist, mit einem aus Schmelztiegelscherben, Thon, Rindsblut und Kuhhaaren verfertigten Teig beschlägt, und diesen unteren beschlagenen Theil gerade zu in einem gewöhnli-

chen Ofen dem Glühefeuer ausfetzt; doch mufs diefs fo eingerichtet werden, dafs die Flamme den unbefchlagenen Theil des Kolbens nicht beftreichen kann.

Man kann den Zinnober auch auf naffem Wege (jedoch nichts weniger als vortheilhaft) bereiten, wenn man irgend eine Queckfilberauflöfung, z. B. ätzenden Sublimat (40.), falpeterfaures (43.) oder fchwefelfaures Queckfilber (51.), mit gefchwefeltem Ammonium (63.) mifchet, wodurch im Anfange ein fchwarzer Niederfchlag entfteht, der aber mit der Zeit die zinnoberrothe Farbe annimmt. Man kann die Entftehung der rothen Farbe fehr befördern, wenn man die Flüffigkeit von dem fchwarzen Niederfchlage abgiefst, und diefen von neuem mit *Liq. Ammonii cauftici* (61.) übergiefst. Die feuerbeftändigen gefchwefelten Alkalien bringen jederzeit einen fchwarzen Niederfchlag hervor; wird aber die überftehende Flüffigkeit abgegoffen, und der Bodenfatz von neuem mit reiner Aetzlauge (56.) übergoffen, fo entfteht ebenfalls Zinnober. Auch das metallifche Queckfilber wird durch die Behandlung mit gefchwefelten Alkalien in Zinnober umgeändert. Auch hat Herr Kirchhoff und der Herr Graf v. Mouffin Pufchkin *) fehr intereffante Verfuche über diefe Verwandlung des Queckfilbers in Zinnober auf naffem Wege angeftellt.

Bertholletsverfuche über die gefchwefelten Alkalien, Erden und Metalle **), haben über die

*) Allgemeines Journal der Chemie von D. A. N. Scheerer, 2ten Bandes 9tes Heft, S. 290.

**) Allgemeines Journal der Chemie von D. A. N. Scheerer, 1ften Bandes 4tes Heft, S. 303.

Erzeugung des Zinnobers viel Licht verbreitet, erſt durch ſie iſt der wahre Unterſchied zwiſchen dem geſchwefelten Queckſilber oder dem mineraliſchen Mohr (50.) und dem Zinnober beſtimmt worden.

Die zuerſt erhaltene ſchwarze Maſſe iſt von dem (50.) beſchriebenen *hydrarg. ſulph. nigr.* bloſs in ſo fern unterſchieden, daſs ſie weniger Schwefel und das Queckſilber ſtärker oxydirt enthält. Nach Berthollets Erfahrungen iſt ſo wohl der Schwefel als das Queckſilber ſelten ganz trocken, ſondern mehrentheils hängen erſterem beſonders Waſſertheile an. Wird nun das Queckſilber zum geſchmolzenen Schwefel geſchüttet, und über dem Feuer weiter erhitzt, ſo zerſetzt ſich das vorhandene Waſſer, indem es ſeinen Sauerſtoff an das Queckſilber abſetzt, und dieſes oxydirt, der frey gewordene Waſſerſtoff hingegen verbindet ſich mit einem Theil des Schwefels, und ſtellt den Schwefelwaſſerſtoff (die Hydrothionſäure) *) dar. Dieſer nimmt, wie ich mir vorſtelle, zum Theil Gasform an, wodurch das Aufblähen der Maſſe bewirkt wird, und von eben dieſem entſtandenen Schwefelwaſſerſtoffgas (hydrothionſaures Gas) ſcheint mir auch die Selbſtentzündung herzurühren, vermuthlich bewirkt die hohe Temperatur der Maſſe die Entzündung deſſelben, wenn es mit der atmoſphäriſchen Luft in Berührung kommt. Dieſe Entzündung aber iſt auch im offenen Gefäſse mit beträchtlicher Erſchütterung verbunden, und daher muſs dieſer Zeitpunkt jederzeit ab-

*) Man ſehe hierüber No. 24. und 28. Theorie der Bildung des Schwefelwaſſerſtoffs oder der Hydrothionſäure.

gewartet werden, weil ſie ſonſt im Sublimationsgefäſs mit noch weit gröſserer Erſchütterung vor ſich geht, wobey das Gefäſs mehrentheils zerſchlagen wird. Der gröſste Theil des hier entſtandenen Schwefelwaſſerſtoffs aber geht mit dem entſtandenen Queckſilberoxyd in Verbindung, wozu noch der freye nicht mit Waſſerſtoff gebundene Schwefel tritt, und dieſe dreyfache Verbindung ſtellt nun die ſchwarze Maſſe dar. Bey der Aetiologie über das *hydrarg. ſulph. nigr.* wird ausführlicher gezeigt werden, daſs dieſe Verbindung ſich von dem Zinnober hauptſächlich durch ihren Schwefelwaſſerſtoffgehalt unterſcheidet.

Der Zinnober beſteht aus Queckſilberoxyd und Schwefel. Bey der Sublimationshitze, welcher die zuerſt erhaltene ſchwarze Maſſe ausgeſetzt wird, entweicht der Schwefelwaſſerſtoff, indem er ſich mit der Wärme verbindet, in Gasform. Gänzliche Abweſenheit des letztern und die geringſte Menge Schwefel beſtimmt die Güte des Zinnobers. Ob, nachdem ſchon alles aufgerieben iſt, durch länger fortgeſetztes Feuer (welches wirklich die Röthe erhöhet) noch etwas Schwefel aus dem Zinnober fortgeſchafft, und dadurch das Verhältniſs deſſelben vermindert wird oder nicht, laſſe ich unentſchieden; nur ſo viel ſcheint mir gewiſs, daſs durch dieſe Hitze beſonders noch der im ſchon ſublimirten Zinnober vorhandene Schwefelwaſſerſtoff fortgeſchafft wird. Denn betreibt man überhaupt die Sublimation bey nur mäſsigem Feuer, ſo zeigt der Sublimat nicht nur eine ſchwarzrothe Farbe, ſondern auch hier und da

wirklich ganz schwarzen Aufflug, und dieſs rührt bloſs vom Schwefelwaſſerſtoff (von der Hydrothionſäure) her, welcher bey der mäſsigen Hitze nicht ganz weggeſchafft werden konnte. Die Holländer, welche das Monopol für die Bereitung des ſchönſten Zinnobers von der feinſten Tinte haben, und weil ihn andere nicht eben ſo gut liefern, es auch verdienen, begehen bey ihrer Arbeit doch den groſsen Fehler, daſs ſie zu langſam feuern, wodurch ihr Zinnober in Broten niemals die hohe Röthe beym feinſten Präpariren erhält, als der mit Vorſicht ſelbſt bereitete; doch wiſſen ſie ſich zu helfen, indem ſie denſelben beym Präpariren mit Salpeterſäure beſprengen. Dieſe zerſetzt den Schwefelwaſſerſtoff, es entſteht Waſſer, und der ausgeſchiedene Schwefel gewährt noch obendrein den Vortheil einer höhern Scharlachfarbe. Noch eines andern Handgriffs (welcher jedoch nicht allgemein angewendet zu werden ſcheint) bedienen ſie ſich, indem ſie der Maſſe vor der Sublimation etwas Bley zuſetzen. Dieſes nimmt den Schwefelwaſſerſtoff in ſich auf und bleibt auf dem Boden des Sublimirgefäſses zurück. Dieſs wäre ihnen noch zu verzeihen, wenn ſie nicht die Verfälſchung (welche ihnen zur andern Natur geworden zu ſeyn ſcheint) noch weiter trieben, und dem ſchon gemahlnen Zinnober rothes Bleyoxyd (*Minium*) zuſetzten, wovon nachher ein mehreres. Daſs der Unterſchied zwiſchen dem ſchwarzen und rothen geſchwefelten Queckſilber wirklich auf der Gegenwart des Schwefelwaſſerſtoffs im erſteren beruht, hat Berthollet *) bis

*) a. a. O. 394.

jetzt für uns unwiderleglich bewiesen. Er behandelte Queckſilber mit ſchwefelwaſſerſtofftenem (dem hydrothionſauren) Ammonium *). Das Queckſilber wurde ſchwarz und blieb es, denn hier war kein freyer Schwefel vorhanden, welcher es unter gewiſſen Umſtänden in den Zuſtand des Zinnobers verſetzen konnte. Dagegen aber erhielt dieſer groſse Chemiker bey der Behandlung des Queckſilbers mit geſchwefeltem Ammonium Anfangs zwar auch ein ſchwarzes Pulver; doch ging dieſes mit der Zeit in wahren Zinnober über. Aus der überſtehenden Flüſſigkeit lieſs ſich durch Säuren kein Schwefel fällen, wohl aber entband ſich viel Schwefelwaſſerſtoffgas. Dieſe Erfahrungen ſind äuſserſt intereſſant. Das geſchwefelte Ammonium hatte hier zuerſt ſo wohl Schwefel als Schwefelwaſſerſtoff (die Hydrothionſäure) an das Queckſilber abgeſetzt, letzteres entzog aber wegen ſeiner gröſsern Verwandtſchaft zum Schwefel dem Ammonium denſelben ganz, dieſes ward hierdurch zum Theil frey, ſuchte einen Körper, mit dem es ſich von neuem verbinden konnte, und entzog daher dem Queckſilber allen Schwefelwaſſerſtoff (Hydrothionſäure); es blieb alſo bloſs noch Schwefel mit Queckſilber übrig, welche den Zinnober conſtituirte. Das in der überſtehenden Flüſſigkeit befindliche Ammonium hingegen enthielt keinen freyen

*) In wie fern ſchwefelwaſſerſtofftene (Hydrothionſäure) Alkalien, Erden und Metalle vom geſchwefelten (welche ebenfalls Schwefelwaſſerſtoff enthalten) zu unterſcheiden ſind, iſt bereits No. 28. aus einander geſetzt worden. Ich weiſe hier bloſs der Sicherheit wegen dahin.

Schwefel, ſondern bloſs Schwefelwaſſerſtoff. Es konnte alſo hier bloſs beym Zuſatz einer Säure Schwefelwaſſerſtoffgas entbunden werden, ohne daſs dabey ein Niederſchlag Statt fand, weil kein ſelbſtſtändiger Schwefel vorhanden war. Hieraus erklärt ſich auch, in wie fern das Abgieſsen der erſten Flüſſigkeit, und von neuem hinzu geſetztes ätzendes Ammonium die Entſtehung des Zinnobers beſchleunigt, da es jetzt im völlig freyen Zuſtande dem Queckſilber den Schwefelwaſſerſtoff weit geſchwinder entziehen kann, als vorher, wo es ſchon gröſsten Theils damit geſättigt war. Dieſe Erklärung iſt auch auf die Darſtellung des Zinnobers durch feuerbeſtändige geſchwefelte Alkalien anwendbar.

Die Verbindung des Queckſilbers mit dem Schwefel, als Zinnober, iſt äuſserſt beſtändig und kann nur durch eine Miſchung aus Salpeterſäure und Salzſäure zerſetzt werden, welche das Queckſilber auflöſt und den Schwefel abſcheidet. Alle übrige Säuren, ſo wie auch die Alkalien und Erden, zeigen auf naſſem Wege keine Wirkung auf denſelben, doch verhalten ſich die beiden letztgenannten auf trocknem Wege anders und zerſetzen den Zinnober wirklich, indem ſie ſich mit dem Schwefel verbinden, wodurch das Queckſilber ausgeſchieden wird *).

Die mehreſten Chemiker nehmen an, daſs das Queckſilber im Zinnober ſtark oxydirt ſey. Entſcheidende Beweiſe dafür ſind mir wenigſtens noch nicht bekannt. Daſs das Queckſilber ſtark oxydirt erſcheint, wenn der Zinnober aus einer Miſchung

*) Man ſehe No. 39. *Hydrarg. depuratum.*

von Salpeter und Salzsäure zerlegt wird, ist zu erwarten, und wenn es metallisch vorhanden wäre, denn die hier sich bildende oxydirte Salzsäure (9.) wird dem Queckfilber auf jeden Fall einen sehr hohen Grad der Oxydation ertheilen. Stark oxydirtes Queckfilber und ungesäuerter Schwefel in einer Verbindung scheint mir ein Widerspruch. Dass man aus ätzendem Sublimat (40.), worin das Queckfilber sehr stark oxydirt ist, den schönsten Zinnober auf nassem Wege erhält, kann daher rühren, dass ein Theil des Sauerstoffs eine Zersetzung des Schwefelwasserstoffs (der Hydrothionsäure) bewirkt.

Dass der natürliche Zinnober zum Arzeneygebrauch nicht angewendet werden darf, ist schon im Anfange dieses Kapitels erwähnt; aber auch der Gebrauch des in Fabriken bereiteten kann höchstens nur dann erlaubt werden, wenn man ihn in Broten kommen läfst und selbst präpariret, und der gemahlene ist zahllosen Verfälschungen unterworfen. Da aber zum Mahlen u. s. w. der in Fabriken bereitete, wegen seiner schönen Farbe, dem selbst präparirten wirklich vorzuziehen ist, so sind die Mittel zur Entdeckung seiner gewöhnlichsten Beymischung hier anzugeben nothwendig.

Seine gewöhnlichsten Verfälschungen geschehen mit Mennige, rothem Arsenik (eine Verbindung des Arseniks mit Schwefel), mit Drachenblut, vielleicht auch mit Ziegelsteinmehl.

Reiner Zinnober ertheilt der concentrirten Essigsäure (1.) keinen Geschmack; sie wird aber einen süfsen Geschmack zeigen und mit Hahnemanns Wein-

probe (24.) einen braunen Niederſchlag liefern, wenn der Zinnober mit Mennige verfälſcht war. Der rothe Arſenik entdeckt ſich durch den Knoblauchsgeruch, welcher ſich zeigt, wenn man den verdächtigen Zinnober auf Kohlen ſtreuet. Der Zinnober verflüchtigt ſich, in einem kleinen Schmelztiegel dem gehörigen Feuergrade ausgeſetzt, gänzlich; war er mit Drachenblut verfälſcht, ſo bleibt ein kohliger Rückſtand. Auch wird bey dieſer Behandlung das Bleyoxyd zurück bleiben, wenn eine Verfälſchung mit Mennige Statt fand, welcher dann durch Zuſatz von etwas Oel, Harz, oder Kohle zu metalliſchem Bley hergeſtellt werden kann, und in ſo fern wird ſich der Rückſtand auch vom Ziegelmehl unterſcheiden, welches als ein erdichtes Pulver auch beym Zuſatz eines Reduktionsmittels zurück bleibt.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800. 2ten Theils, 2ter Band, S. 264.

Syſtem. Handbuch der Chemie von eben demſelben, §. 2511 bis 2516.

Apothekerlexicon von D. S. Hahnemann, 1799. 2ten Th. 2te Abtheil. S. 6.

Handbuch der Apothekerkunſt von J. F. Weſtrumb, 6te Abtheil. S. 163.

Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie, von Hermbſtädt. 3ter Theil. 1808.

31) *Cuprum ammoniatum. Cuprum ammoniacale. Alcali volatile cupriferum.* (Kupferſalmiak.)

Man löſe einen Theil Kupfervitriol (*Cuprum ſulphuricum*) in drey Theilen kochendem Waſſer auf, und ſetze dieſer Auflöſung, nachdem ſie abgekühlt

ist, ätzendes Ammonium (61.) zu. Es entsteht hierbey ein grüner Niederschlag, und man fährt so lange mit Zugiefsen des Ammoniums fort, bis dasselbe allen vorher entstandenen Niederschlag wieder aufgelöst hat. Die Flüssigkeit hat eine sehr angenehme azurblaue Farbe, sie wird filtrirt, bey äufserst gelindem Feuer bis zum dritten Theil verdampft und dann mit gleichen Theilen Weingeist versetzt. Es scheidet sich ein Salz von lasurblauer Farbe in sehr kleinen Kryställen aus, welches durchs Filtrum abgeschieden und zwischen Löschpapier getrocknet den Kupfersalmiak darstellt. Es wird in einem Stöpselglase aufbewahrt.

Die Evaporation darf bey dieser Arbeit nicht übereilt werden, weil sich sonst ein grofser Theil Ammonium verflüchtigt, und ein Theil Kupferoxyd ausgeschieden wird. Aus der filtrirten Auflösung kryställisirt das Salz in vierseitigen Säulen mit vier Flächen zugespitzt. Man kann den Kupfersalmiak auch bereiten, wenn man irgend ein Kupferoxyd in Ammonium auflöst, doch ist das Salz in so fern vom ersteren verschieden, als es keine Schwefelsäure enthält.

Die Verbindung des Kupfers mit dem Ammonium ist sehr interessant. Nicht allein das Kupferoxyd, sondern auch das metallische Kupfer wird davon aufgelöst, und es scheint ein sehr schwacher Grad der Oxydation nöthig zu seyn, um das Kupfer mit dem Ammonium zu verbinden, wovon nachher ein mehreres; die Aetiologie der eben beschriebenen Bereitungsart ist folgende.

Der Kupfervitriol beſteht aus Schwefelſäure und Kupferoxyd. Beym anfänglichen Zuſatz des Ammoniums verbindet ſich dieſes bloſs mit der Schwefelſäure zu ſchwefelſaurem Ammonium, das Kupferoxyd wird ausgeſchieden, ſo bald aber die Schwefelſäure geſättigt, und das Ammonium in Ueberſchuſs zugeſetzt iſt, ſo wirkt es auf das Kupferoxyd und löſt daſſelbe auf. Es entſteht nun aus der in der Auflöſung vorhandenen Schwefelſäure, dem Kupferoxyd, und dem Ammonium ein dreyfaches Salz, welches den Kupferſalmiak darſtellt. Dieſes iſt im Weingeiſt nicht auflösbar, und ſcheidet ſich daher beym Zuſatz deſſelben aus. Wenn das metalliſche Kupfer in Ammonium aufgelöſt werden ſoll, iſt Zutritt der Luft nöthig. Füllt man ein Glas ganz voll mit *Liq. ammon. cauſt.* (61.) und bringt etwas Kupferfeile hinzu, ſo wird, wenn das Glas feſt verſchloſſen iſt, keine Auflöſung Statt finden; war hingegen das Glas nur halb voll, ſo daſs ein beträchtlicher Antheil Luft darin bleibt, ſo geht die Auflöſung vor ſich und die Flüſſigkeit erhält eine blaue Farbe. Dieſe blaue Farbe aber verſchwindet in kurzer Zeit wieder, wenn das Glas feſt verſchloſſen bleibt. Bey dem Oeffnen deſſelben erſcheint ſie von neuem und entſteht jederzeit im obern Theil der Flüſſigkeit zuerſt. Gieſst man die gefärbte Flüſſigkeit von den Kupferſpänen ab, in ein anderes Glas, welches man genau verſchlieſst, ſo behält ſie ihre blaue Farbe beſtändig, ſo bald aber etwas Kupferſpäne hinein gebracht werden, findet die Veränderung der Farbe wie vorher Statt. Aus dieſen Erſcheinungen iſt zu ſchlieſsen,

dafs das Kupfer einen äufserft geringen Grad der Oxydation braucht, um im Ammonio aufgelöft zu werden; bey diefer geringen Oxydation erfcheint die Auflöfung aber nicht blau, fondern farbenlos. Bey der Berührung der Luft nimmt das Kupfer in der Auflöfung mehr Sauerftoff auf, und diefer höhere Grad der Oxydation bringt zugleich die blaue Farbe hervor. Wird aber durch Verfchliefsung des Glafes die Communication mit der äufsern Luft abgefchnitten, fo zeigt dennoch das vorhandene metallifche Kupfer ein Beftreben, fich mit Sauerftoff zu verbinden, es entzieht daher dem fchon aufgelöften Kupferoxyd einen Theil feines Sauerftoffs, diefer wird wieder auf den vorigen Grad feiner Oxydation zurück gebracht, und die Auflöfung erfcheint farbenlos.

Das Ammonium ift ein äufserft empfindliches Reagens auf das Kupfer, fchon zwey bis drey Gran irgend eines Kupferfalzes, wenn fie in einem halben bis ganzen Pfund Waffer aufgelöft find, werden entdeckt durch das Ammonium, doch mufs, wie aus dem Obigen erhellet, das Ammonium jederzeit im Ueberfchufs zugefetzt werden, und bey einer fo geringen Menge Kupfer ift auch leicht begreiflich, dafs die Flüffigkeit nur eine ins Blaue fich neigende Farbe erhalten wird. Verfälfchungen mit dem Kupferfalmiak können nicht Statt finden, denn welcher Apotheker wird nicht diefe leichte und gar nicht umftändliche Arbeit übernehmen wollen. Aber es kann durch Vernachläffigung an feiner Güte verlieren, wenn es in fchlecht verfchloffenen Gefäfsen aufbewahrt wird, wo fich befonders an einem warmen Orte nach und

nach

nach das Ammonium verflüchtiget, wobey das Kupferoxyd zurück bleibt. Das Salz ist dann nicht mehr blau, sondern das freye Kupferoxyd färbt es grün, auch löst es sich nicht mehr vollständig im Wasser auf, indem das Kupferoxyd zurück bleibt. Die vollkommene blaue Farbe und gänzliche Auflösbarkeit im Wasser sind daher Beweise für die Güte des Präparats.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbstädt. 3ter Theil. 1808.

32) *Ferrum oxydatum fuscum*, *Crocus martis aperitivus.* (Vollkommenes Eisenoxyd. Adstringirender Eisensaffran.)

Eine beliebige Menge reines krystallisirtes schwefelsaures Eisen (34.) löse man in hinreichendem kochenden Wasser auf, und setze dieser Auflösung so lange aufgelöstes kohlensaures Kali (55.) zu, als noch ein Niederschlag erfolgt. Dieser hat eine weislich grüne Farbe, die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen, und der Niederschlag so oft mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis die letzte Portion völlig geschmacklos abläuft. Er wird nun auf dem Filtro getrocknet, und während dieses Trocknens verwandelt sich die grüne Farbe dieses Eisenoxyds in eine gelbe. Dies ist die Vorschrift der neuen preuss. Pharmacopoe, und ein nach dieser Vorschrift bereitetes Eisenoxyd macht alle übrigen aus ältern Zeiten herstammenden, oft sehr umständlich bereiteten, ähnlichen Eisenpräparate ganz

entbehrlich, weſshalb ſie auch hier nicht mit angeführet werden.

Man bereitete ehemals den *Croc. mart. aper.*, indem man Eiſenfeile in einem geräumigen weiten Schmelztiegel einer anhaltenden und ſtarken Glühehitze ſo lange ausſetzte, bis alles Eiſen in ein braunrothes Pulver verwandelt, folglich vollkommen oxydirt worden war.

Der Eiſenvitriol beſteht aus Schwefelſäure und Eiſenoxyd, letzteres aber iſt nur unvollkommen oxydirt, und hat in dieſem Zuſtande, wenn es durch ein kohlenſäurefreyes Alkali abgeſchieden wird, eine dunkelgrüne Farbe. Hier aber wurde kohlenſaures Kali angewendet, und es findet daher eine doppelte Wahlverwandtſchaft Statt, indem ſich das Kali mit der Schwefelſäure zu ſchwefelſaurem Kali (*Kali ſulphuricum, Tartarus vitriolatus, Arcanum duplicatum*) verbindet, und das ausgeſchiedene Eiſenoxyd mit der vorher in Kali vorhandenen Kohlenſäure zuſammen tritt, woraus kohlenſaures Eiſenoxyd entſteht. Das unvollkommene Eiſenoxyd hat aber ein groſses Beſtreben, ſich in den Zuſtand des vollkommenen Eiſenoxyds zu verſetzen. Er zieht daher den Sauerſtoff der atmoſphäriſchen Luft an ſich, oxydirt ſich dadurch vollkommen, und zugleich wird ſeine grüne Farbe in eine braungelbe umgeändert, welche nebſt der braunrothen den vollkommenen Eiſenoxyden eigenthümlich iſt.

Die zweyte Art, dieſes Eiſenoxyd zu bereiten, gründet ſich auf die Fähigkeit des Eiſens in der Glühehitze, den Sauerſtoff aus der atmoſphäriſchen Luft

aufzunehmen, und ſich damit entweder in den Zuſtand eines vollkommenen oder unvollkommenen Oxyds zu verſetzen, je nach dem es längere oder kürzere Zeit dieſer Hitze ausgeſetzt bleibt. Es geht hierbey eine wahre Verbrennung vor ſich, denn das Sauerſtoffgas wird zerlegt, indem Sauerſtoff ausgeſchieden, Licht und Wärme hingegen frey wird, doch können wir dieſe hier natürlich nicht bemerken, da durch äuſseres Feuer der Tiegel erſt ins Glühen gebracht werden muſs. Ein nach der erſten jetzt üblichen Methode bereitetes Eiſenoxyd könnte in ſo fern untauglich ſeyn, wenn er nicht aus völlig reinem ſelbſt bereiteten Eiſenvitriol (34.) niedergeſchlagen wäre, weil er dann ſehr leicht Kupferoxyd, auch wol Zinkoxyd, enthalten könnte *). Um dieſes zu finden, löſe man etwas davon in Schwefelſäure auf, und überſättige einen kleinen Theil dieſer Auflöſung mit ätzendem Ammonium (61.). bleibt die über dem Niederſchlag ſtehende Flüſſigkeit farbenlos, ſo war kein Kupfer vorhanden; wird ſie aber ſogleich oder nach einigen Stunden blau, ſo beweiſt dieſs Kupfergehalt. (Man ſehe vorige Nummer.) Der Zink läſst ſich entdecken, wenn man das Oxyd mit Kohlenpulver mengt und glüht, es reducirt ſich dabey der Zink, und brennt, indem er ſich verflüchtigt, mit lebhafter Flamme. (Man ſehe *Zincum oxydat.* No. 93.) Auch kann man ihn entdecken, wenn man die Auflöſung des Eiſenoxyds mit kohlenſaurem

*) Der mehreſte durch Vermittelung der Schwefelkieſe erhaltene Eiſenvitriol enthält Kupfer und der vom Rammelsberge nicht ſelten Zink.

Kali langſam fällt. Zuerſt ſchlägt ſich das Eiſenoxyd mit dunkeler Farbe nieder, das Zinkoxyd hingegen zeigt ſich erſt gegen das Ende der Präcipitation mit weiſser Farbe, dieſs macht ſchon verdächtig, man ſättige die Auflöſung nicht vollkommen, ſcheide die Flüſſigkeit von dem Niederſchlage durchs Filtrum ab, und ſetze derſelben etwas blauſaures Kali (8.) zu; dieſs ſchlägt das Zinkoxyd weiſs nieder, und ſollte auch noch ein kleiner Eiſengehalt einen blauen Niederſchlag bewirken, ſo wird dieſer doch, mit dem blauſauren Zinkoxyd gemengt, ſehr blaſs ausfallen.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800. 2ter Theil 2ter Band. S. 290.

Handbuch der Apothekerkunſt von J. F. Weſtrumb, §. 1281.

Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbſtädt, 3ter Theil, 1808.

33) *Ferrum oxydulatum nigrum*, *Ferrum nigrum calcinatum*, *Aethiopis martialis*. (Oxydulirtes Eiſen. Schwarzes Eiſenoxyd. Eiſenmohr.)

Die Vorſchrift der neuen preuſs. Pharmacopoe iſt von den ältern verſchieden, ſie beſteht in folgendem.

Man reibe eine beliebige Quantität des *ferri oxydati fusci* (32.) in einem ſteinernen Mörſer mit ſo viel Oliven- oder Mandelöl an, daſs das Oxyd davon feucht wird. Dieſe geölte Maſſe bringe man in eine beſchlagene Retorte, oder auch in einen gut verklebten Schmelztiegel, welcher zur Entweichung des Gaſes nur eine kleine Oeffnung im Lutum hat.

Man ſetze das Gefäſs eine halbe Stunde dem Rothglühefeuer aus, nach dem Erkalten zerreibe man die erhaltene Maſſe im eiſernen Mörſer zum feinſten Pulver, und hebe ſie in einem gut verſchloſſenen Glaſe zum Gebrauch auf.

Ehemals bereitete man den Eiſenmohr, indem man ganz reine Eiſenfeile in einem flachen Gefäſs mit Waſſer übergoſs, dieſes lange Zeit darüber ſtehen lieſs, während die Maſſe oft umgerührt wurde. Es entſteht hierbey ebenfalls unvollkommenes Eiſenoxyd, und nach geraumer Zeit iſt alles vorher metalliſche Eiſen in dieſes unvollkommene Oxyd verwandelt. Er wird nun ſchnell getrocknet, fein zerrieben und aufbewahrt.

Schneller noch erreicht man dieſen Zweck (nach Hermbſtädt), wenn man reine Eiſenfeile in einem Tiegel zum Glühen bringt, und auf das glühende Eiſen in kleinen Portionen Waſſer ſchüttet. Es darf nicht eher eine neue Portion Waſſer eingetragen werden, bis die vorige völlig verraucht, und dadurch die abgelöſchte Eiſenfeile wieder ins Rothglühen gekommen iſt. So lange die Maſſe noch einen metalliſchen Glanz zeigt, wird die Arbeit fortgeſetzt, bis endlich alles in ein mattes, ſchwarzes, leicht zerreibliches Pulver verwandelt worden iſt, welches noch heiſs ſehr fein zerrieben, durchgebeutelt, und in gut verſchloſſenen Gläſern aufbewahrt wird.

Der Hammerſchlag, wenn derſelbe von reinem Schmiedeeiſen kommt, kann recht gut als Eiſenmohr gebraucht werden, wenn er vorher im eiſernen Mörſer zum feinſten Pulver zerſtoſsen und gebeutelt wurde.

Die erſte Bereitungsart gründet ſich auf das Vermögen des Kohlen- und Waſſerſtoffs, den Metalloxyden ihren Sauerſtoff zu entziehen, und ſie dadurch entweder ganz in metalliſchen, oder doch ſehr unvollkommen oxydirten Zuſtand zu verſetzen. Der Eiſenmohr iſt ein ſehr unvollkommenes Eiſenoxyd, das *ferrum oxydatum fuſcum* hingegen nähert ſich ſchon dem vollkommenſten Oxydationszuſtande. Glüht man nun letzteres mit Oel, oder irgend einem andern Körper, welcher den Kohlen- und Waſſerſtoff enthält, ſo verbindet ſich der Sauerſtoff des Eiſenoxyds zum Theil mit dem Kohlenſtoff zur Kohlenſäure, und mit dem Waſſerſtoff zu Waſſer, beide entweichen in der Glühehitze, und das Eiſen bleibt mit wenig Sauerſtoff in dem Zuſtande des unvollkommenen Eiſenoxyds zurück. Der letzte Antheil Sauerſtoff, welcher hier noch mit dem Eiſen verbunden iſt, läſst ſich durch bloſses Glühen ohne Schmelzung, auch beym überflüſſigen Zuſatz von kohlen- und waſſerſtoffhaltigen Körpern nicht wegſchaffen, und man hat daher nie zu befürchten, daſs man ſtatt des Eiſenmohrs ein ſehr fein zertheiltes metalliſches Eiſen erhalten werde.

Die zweyte und dritte Bereitungsart ſtimmen in chemiſcher Hinſicht ganz mit einander überein, nur daſs bey der dritten die Oxydation ſchneller vor ſich geht. Das Eiſen zerſetzt das Waſſer ſchon in ſehr niederer Temperatur, indem es demſelben ſeinen Sauerſtoff entzieht, wodurch es unvollkommen oxydirt, der Waſſerſtoff hingegen frey wird. Letzterer verbindet ſich mit Wärmeſtoff, und erſcheint

nun als Waſſerſtoffgas. Das nämliche findet auch in der Glühehitze Statt, nur daſs die Zerlegung des Waſſers hier weit ſchneller vor ſich geht, und folglich auch die völlige Verwandlung des metalliſchen Eiſens in unvollkommenes Eiſenoxyd weit ſchneller erreicht werden kann. Dieſe Oxydation des Eiſens durch Waſſer iſt beſonders für den wiſſenſchaftlichen Chemiker in ſo fern äuſserſt wichtig, als ſie dem unſterblichen Lavoiſier zuerſt die Zerlegbarkeit des Waſſers auſser Zweifel ſetzte.

Der Hammerſchlag iſt ebenfalls nichts anders als unvollkommen oxydirtes Eiſen. Indem der Schmid das Eiſen, um es gehörig bearbeiten zu können, glühend macht, wirkt zugleich der Sauerſtoff der Luft auf die Oberfläche deſſelben, das Eiſen wird hierdurch unvollkommen oxydirt, oder in Hammerſchlag verwandelt, welcher bey dem Hämmern abſpringt. Dieſes Produkt iſt daher, wenn es ſonſt von ganz reinem Eiſen erhalten wurde, von dem nach andern Methoden erhaltenen Eiſenmohr nicht verſchieden.

Der wenige Sauerſtoff, welcher mit dem Eiſen in dieſem unvollkommenen oxydirten Zuſtande verbunden iſt, hindert die Einwirkung des Magnets nicht, daher wird der Eiſenmohr vom Magnet gezogen. Iſt hingegen das Eiſen vollkommener oxydirt, ſo findet dieſe Einwirkung nicht Statt. Dieſs gewährt ein ſehr leichtes Prüfungsmittel, ob alles Eiſen hier auch wirklich unvollkommen oxydirt iſt, oder ob ſchon ein höherer Grad der Oxydation Statt finde. Im letztern Falle wird ſich nur das oxydulirte

Eifen an den Magnet hängen, das oxydirte hingegen ſeiner Kraft nicht folgen. Nicht ſelten enthalten auch die Eiſenfeilſpäne *), welche man von den Schloſſern und andern Handwerkern kauft, Kupfer oder Meſſing. Das Meſſing beſteht aus Kupfer und Zink, folglich wird der aus dieſem unreinen Eiſen bereitete Eiſenmohr auch Kupfer- und Zinkoxyd enthalten, auf beides kann er auf die unter voriger Nummer angegebene Art geprüft werden.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800. 2ten Th. 2ter Bd. §. 288.

Syſtem. Handbuch der Chemie von eben demſelben 1795, 3ter Theil. §. 2973 — 2976.

Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie etc. von D. S. F. Hermbſtädt, 3ter Theil. 1808.

34) *Ferrum ſulphuricum cryſtalliſatum, Vitriolum martis purum.* (Kryſtalliſirtes ſchwefelſaures Eiſen, reiner Eiſenvitriol.)

Man miſche anderthalb Theile concentrirte Schwefelſäure mit 6 Theilen Waſſer unter der hierzu nöthigen Vorſicht (16.) und trage in dieſe verdünnte Säure einen Theil reines Eiſen, wozu am beſten kleine Nägel angewendet werden können. Das Eiſen wird unter Entwickelung einer

*) Trotz der Vorſchrift der mehreſten Handbücher, daſs der Apotheker das Eiſen zum innerlichen Gebrauch ſich ſelbſt feilen ſoll, wird dieſs von den wenigſten befolgt. Uebrigens würde dieſs auch nicht nöthig ſeyn, wenn ſonſt jeder Apotheker die gekaufte Eiſenfeile auf dem bereits angegebenen Wege (32.) prüfte.

grofsen Menge Waſſerſtoffgas aufgelöſt. Da die Schwefelſäure oft von ſehr verſchiedener Concentration iſt, ſo läſst ſich eigentlich kein beſtimmtes Verhältniſs des einzutragenden Eiſens angeben, und am ſicherſten verfährt man, wenn ſo viel eingetragen wird, daſs ein Theil deſſelben unaufgelöſt zurück bleibt. Es ſcheidet ſich bey dieſer Auflöſung mehrentheils ein ſchwarzes Pulver aus, welches entweder aus der dem Eiſen beygemiſchten Kohle oder Reiſsbley beſteht. Wenn ſich kein Gas mehr entwickelt, iſt die Operation beendigt. Man filtrirt die Flüſſigkeit, und ſetzt ſie an einen kühlen Ort zur Kryſtalliſation hin. Das ſchwefelſaure Eiſen ſchieſset beſonders, wenn die Auflöſung nicht zu ſehr concentrirt iſt, in ſchönen ausgezeichneten über einander geſchobenen rhomboidaliſchen Tafeln von grüner Farbe an. Die überſtehende Flüſſigkeit wird nun abgeraucht, von neuem der Kryſtalliſation überlaſſen, und dieſs bis zur gänzlichen Ausſcheidung des ſchwefelſauren Eiſens wiederholt.

Die Auflöſung des Eiſens geht in mit Waſſer verdünnter Schwefelſäure weit lebhafter von Statten, als in ganz concentrirter. Das Waſſer wirkt nämlich hier zur Auflöſung des Eiſens mit. Es iſt ſchon an mehrern Orten (25.) gezeigt worden, daſs nicht oxydirte Metalle in Säuren nicht auflöslich ſind, und entweder bey der Auflöſung der Säure ſelbſt, oder andern vorhandenen Stoffen, den Sauerſtoff entziehen. Hier nimmt das Eiſen den nöthigen Sauerſtoff aus dem vorhandenen Waſſer; es wird hier-

durch der Wafferſtoff frey, welcher ſich mit dem Wärmeſtoff in Gaszuſtand verſetzt und entweicht; das oxydirte Eiſen hingegen verbindet ſich mit der Schwefelſäure, wodurch das ſchwefelſaure Eiſen conſtituirt wird. Das hierbey erzeugte Waſſerſtoffgas unterſcheidet ſich von dem bey der Behandlung des glühenden Eiſens mit Waſſer erhaltenen, durch ſeinen unangenehmen Geruch, welcher bey letzterm gar nicht Statt findet. Das Eiſen iſt im Eiſenvitriol nur unvollkommen oxydirt vorhanden, und es iſt überhaupt anzunehmen, daſs es in allen Fällen durch das Waſſer nur unvollkommen oxydirt wird, weil ſeine Verwandtſchaft zum Sauerſtoff in dieſem Zuſtande von der Verwandtſchaft des Waſſerſtoffs zu demſelben übertroffen wird, das Waſſer wird alſo keinen Sauerſtoff an daſſelbe mehr abſetzen. Doch thut dieſs die atmoſphäriſche Luft, denn wenn eine Eiſenvitriol-Auflöſung der Einwirkung derſelben ausgeſetzt wird, ſo nimmt das Eiſen mehr Sauerſtoff in ſich und oxydirt ſich vollkommen. Es iſt aber ſchon an einem andern Orte gezeigt worden (41.), daſs die unvollkommenen Metalloxyde eine weit geringere Menge Säure zu ihrer Auflöſung erfordern, als die vollkommenen; wird nun hier das Eiſen vollkommen oxydirt, ſo iſt die vorher mit demſelben verbundene Schwefelſäure nicht vermögend, alles jetzt vollkommene Eiſenoxyd aufgelöſt zu erhalten; es wird daher ein groſser Theil deſſelben als ein gelbes Pulver ausgeſchieden, und die Auflöſung nimmt mit der Zeit eine braunrothe Farbe an, welche der Verbindung des vollkommenen Eiſenoxyds mit Schwefel-

ſäure eigenthümlich iſt. Hieraus erklärt ſich auch, warum eine Auflöſung des Eiſenvitriols, wenn ſie überſchüſſige Säure enthält, keine Zerſetzung an der Luft erleidet, denn dieſe Säure dient nun zur Aufnahme des im vorigen Fall ſich ausſcheidenden vollkommenen Eiſenoxyds. Wird aber die neutraliſirte Auflöſung des Eiſenvitriols in feſt verſchloſſenen, völlig damit angefüllten, Gläſern aufbewahrt, ſo erleidet ſie ebenfalls keine Zerſetzung, weil hier kein Sauerſtoff darauf wirken kann. Selbſt die Kryſtalle des Eiſenvitriols erleiden, wenn ſie der Luft ausgeſetzt werden, eine Zerſetzung, ihre Oberfläche wird mit einem gelben Pulver bedeckt, welches vollkommenes Eiſenoxyd iſt, ſie müſſen daher in gut verſchloſſenen Gefäſsen aufbewahrt werden. Wird dieſes Salz durch die Hitze ſeines Kryſtalliſationswaſſers beraubt, ſo nimmt hierbey das Eiſenoxyd ebenfalls mehr Sauerſtoff aus der Luft in ſich. Ein Theil deſſelben wird ausgeſchieden, und ertheilt nun dem trockenen Salze eine gelbe, bey längerer fortgeſetzter und ſtärkerer Hitze aber eine rothe Farbe. Der Eiſenvitriol, welcher durch die Verwitterung der Schwefelkieſe auf Hüttenwerken erhalten wird, iſt, wie ſchon erwähnt iſt (32.), ſelten rein, ſondern mehrentheils kupfer- und zinkhaltig. Viele Apotheker glauben ihn ganz zu reinigen, und zum innerlichen Gebrauch anwendbar zu machen, wenn ſie ihn von neuem auflöſen, mit Eiſenfeilſpänen oder anderem Eiſen kochen, und von neuem kryſtalliſiren. Iſt er bloſs kupferhaltig, ſo iſt dieſe Methode auch wirklich anwendbar, denn das Eiſen hat eine nähere Ver-

wandtſchaft zum Sauerſtoff und zur Schwefelſäure als das Kupfer, es entzieht daher dem Kupfer beides, und dieſes wird nun metalliſch ausgeſchieden, die Auflöſung hingegen enthält nun bloſs reines ſchwefelſaures Eiſen. Da aber der Eiſenvitriol häufig auch Zink enthält, ſo iſt dieſe Methode zur Reinigung des erſtern nicht hinreichend, denn der Zink hat eine gröſsere Verwandtſchaft zum Sauerſtoff, als das Eiſen, er wird daher durch das metalliſche Eiſen nicht abgeſchieden werden können. Hieraus folgt, daſs der Apotheker den zum innerlichen Gebrauch beſtimmten Eiſenvitriol ſich jederzeit ſelbſt bereiten muſs.

Wenn man das Eiſen mit concentrirter Schwefelſäure behandelt, ſo iſt der Angriff auf daſſelbe unbedeutend, wenn nicht die Auflöſung durch äuſsere Wärme unterſtützt wird; dann aber wird das Eiſen ebenfalls aufgelöſt, es entbindet ſich aber dabey nicht wie im vorigen Fall Waſſerſtoffgas, ſondern ſchwefelichte Säure. Da hier kein Waſſer vorhanden iſt, ſo entzieht das Eiſen der Schwefelſäure einen Theil ihres Sauerſtoffs, dieſe wird dadurch in unvollkommene (ſchwefelichte) Säure verwandelt, und entweicht in Gasform. Das entſtandene Eiſenoxyd löſt ſich nun in der noch vorhandenen unzerſetzten Säure auf, und es entſteht ſchwefelſaures Eiſen. Doch unterſcheidet ſich die wäſſerichte Auflöſung deſſelben von der des kryſtalliſirten Salzes gar ſehr, ſie erſcheint gleich Anfangs mit rother Farbe, und iſt nicht kryſtalliſirbar. Das Eiſen konnte nämlich hier der Schwefelſäure weit mehr

Sauerſtoff entziehen, als im vorigen Falle dem Waſſer *), es oxydirt ſich daher vollkommen, und erſcheint nun gleich in dem Zuſtande, in welcher die Auflöſung des kryſtalliſirten Eiſenvitriols erſt durch die Einwirkung der Luft verſetzt werden muſs.

Reiner Eiſenvitriol iſt im Waſſer völlig auflöslich, ohne dabey vollkommen oxydirtes Eiſen abzuſetzen, denn dieſs geſchieht in der Auflöſung nur nach und nach. Aus der Auflöſung deſſelben ſcheidet das ätzende Ammonium das Eiſenoxyd mit dunkelſchwarzgrüner Farbe aus. Die überſtehende Flüſſigkeit darf, wenn das Ammonium im Ueberſchuſs zugeſetzt worden iſt, nicht blau werden, denn dieſe Farbe zeigt einen Kupfergehalt an. Die Probe auf gegenwärtigen Zink kann auf die ſchon bey dem *ferro oxydat. fuſco* (32.) angegebene Art angeſtellt werden.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2. Theils 2. Band. 1800, S. 295.

Syſtem. Handb. der geſammten Chemie, von eben demſelben, 3ter Theil. 1795. §. 2977 — 2986.

Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie, von Hermbſtädt. 3ter Theil. 1808.

*) Obgleich im vorigen Falle auch Schwefelſäure vorhanden war, ſo konnte doch keine Zerſetzung derſelben Statt finden, indem hierzu eine Temperatur erfordert wird, welche nur die concentrirte Säure anzunehmen im Stande iſt.

35) *Hydrargyrum aceticum*, *Mercurius aceticus*. (Eſſigſaures Queckſilber, Queckſilbereſſigſalz.)

Mehrere pharmaceutiſche Lehrbücher geben zur Bereitung dieſes Salzes folgende Vorſchrift.

Kohlenſaures Queckſilber *) wird mit einer hinreichenden Menge deſtillirten Eſſig in einem gläſernen Kolben digerirt. Nothwendig muſs etwas mehr Queckſilberoxyd angewendet werden, als die Eſſigſäure aufzulöſen im Stande iſt, um die Auflöſung völlig geſättigt zu erhalten. Bey dieſer Arbeit verbindet ſich die Eſſigſäure mit dem Queckſilberoxyd, wodurch die mit demſelben verbundene Kohlenſäure ausgeſchieden wird, und unter mäſsigem Aufbrauſen entweicht. Das erhaltene eſſigſaure Queckſilber iſt im kalten Waſſer ſchwer auflöslich, und kryſtalliſirt deſshalb ſehr leicht bey der Abkühlung der Auflöſung. Um aus der Auflöſung alles Salz zu erhalten, muſs die Evaporation ſehr langſam, am beſten durch bloſses Verdunſten der Flüſſigkeit an der Luft, geſchehen, weil ſich ſonſt bey zu beträchtlicher Wärme das Salz zum Theil zerſetzt, wobey ein gelbes Queckſilberoxyd ſich ausſcheidet. Das nämliche geſchieht bey zu ſtarker Verdünnung der Auflöſung. Die Kryſtalle ſind weiſse glänzende glimmerartige Blättchen, welche an der Luft undurchſichtig werden. Oft kryſtalliſirt das Salz auch

*) Dieſes wird bereitet, wenn man eine heiſs bereitete Auflöſung des Queckſilbers in Salpeterſäure durch kohlenſaures Kali oder Natrum fällt. Der entſtandene Niederſchlag iſt von gelber Farbe, man ſüſst ihn wohl aus und trocknet ihn.

in Körnern, und feinen Nadeln; mehrentheils erhält man bey dieser Arbeit mehrere Kryſtallenformen zugleich, beſonders zeigt ſich bey den letztern Evaporationen das Salz körnig. Der Geſchmack des Salzes iſt herbe metalliſch. Die neue preuſsiſche Pharmacopoe ſchreibt zur Bereitung dieſes Salzes die Anwendung des rothen Queckſilberoxyds (45.) vor. Da das Queckſilber in der ſalpeterſauren Auflöſung ſich auf verſchiedenen Stufen der Oxydation befinden kann, ſo iſt es auf jeden Fall vortheilhafter, ein Queckſilberoxyd anzuwenden, deſſen Oxydationspunkt keinen Abänderungen unterworfen iſt, wodurch ein immer gleichförmiges Arzeneymittel erhalten werden muſs.

Die Kryſtalle des auf dieſe Art bereiteten Salzes ſind weniger ausgezeichnet und unregelmäſsig.

Da das rothe Queckſilberoxyd keine Kohlenſäure enthält, ſo kann das oben bemerkte Aufbrauſen, bey der Auflöſung deſſelben in Eſſigſäure, nicht Statt finden.

Es läſst ſich das eſſigſaure Queckſilber auch durch doppelte Wahlverwandtſchaft darſtellen, wenn man die Auflöſung eines reinen eſſigſauren Alkali's mit einer Auflöſung des Queckſilbers in Salpeterſäure vermiſcht. Sind beide ziemlich concentrirt, ſo fällt das eſſigſaure Queckſilber ſogleich als ein ſchuppichtes Salz zu Boden. Es verbindet ſich nämlich hier die Salpeterſäure mit dem Alkali, wodurch das Queckſilberoxyd aus der ſalpeterſauren Auflöſung, und die Eſſigſäure von dem Alkali getrennt werden, und das eſſigſaure Queckſilber conſtituiren.

Da das salpetersaure Natrum im Wasser weit auflöslicher ist, als das salpetersaure Kali, so würde ich zu dieser Bereitung das essigsaure Natrum (68.) vorschlagen, wodurch einer Verunreinigung des Präparats durch Salpeterkrystalle vorgebeugt wird. Doch ist diese wegen der leichten Krystallisationsfähigkeit des essigsauren Quecksilbers auch kaum bey der Anwendung des essigsauren Kali's (54.) zu befürchten, da fast alles Salz bereits ausgeschieden ist, ehe noch die Lauge den Krystallisationspunkt des Salpeters erreicht hat.

Die ehemals so berühmten Kaiserschen Pillen, welche noch jetzt zuweilen in venerischen Krankheiten gebraucht werden, sind eine Zusammensetzung von essigsaurem Quecksilber, Manna und Stärkmehl.

Lehrbuch der pharmaceut. Experimentalchemie von J. B. Trommsdorff, 1796.

Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 3ter Band, 1795, §. 2499.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbstädt. 3ter Theil. 1808.

36) *Hydrargyrum alcalisatum, Mercurius alcalisatus, Aethiops alcalisatus.* (Alkalisches Queckſilber.)

Die gewöhnliche Bereitungsart dieses Präparats ist folgende.

Es werden 2 Theile präparirte Krebssteine mit einem Theil gereinigten metallischen Queckſilber, in einem steinernen Mörser, mit Zusatz von etwas Was-

Waſſer, ſo lange anhaltend gerieben, bis das feuchte Pulver eine völlig gleichförmige Verbindung darſtellt, in welchem man auch durch die Lupe keine metalliſche Queckſilbertheilchen mehr bemerken kann.

Herr Gren ſchlägt ſtatt der präparirten Krebsaugen die Anwendung der Bitterſalzerde vor.

In dieſen und mehreren ähnlichen Queckſilberpräparaten befindet ſich das Queckſilber nicht, wie der unerfahrne Arbeiter wol glauben könnte, in metalliſchem Zuſtande, ſondern es iſt bereits ſchwach oxydirt, denn das Queckſilber oxydirt ſich auch ohne Einwirkung beträchtlicher Wärme an der freyen Luft, obgleich dieſe Oxydation bey einer groſsen Maſſe von Queckſilber kaum bemerkbar iſt, da daſſelbe der Luft nur eine ſehr kleine Oberfläche im Verhältniſs zur ganzen Maſſe darbieten kann, und dieſe nicht erneuert wird. Durch das Zuſammenreiben des Queckſilbers mit einer Erde wird daſſelbe ſehr fein zertheilt, hierdurch die Oberfläche deſſelben vergröſsert, und dieſe durch das immerwährende Reiben beſtändig erneuert. Der Sauerſtoff der atmoſphäriſchen Luft hat nun mehr Gelegenheit, auf die kleinſten Theilchen des Queckſilbers zu wirken, er verbindet ſich mit demſelben, wodurch dieſes in den Zuſtand des ſchwach oxydirten oder oxydulirten Queckſilbers übergeht, und durch das anhaltende Reiben wird endlich alles metalliſche Queckſilber auf dieſe Stufe der Oxydation gebracht, auf welchem es mit grauſchwarzer Farbe erſcheint. Es iſt daher begreiflich, daſs die

Güte des Präparats darin beſteht, daſs auch die kleinſten metalliſchen Queckſilbertheilchen nicht mehr bemerkbar ſind, da durch dieſe Arbeit keine intime Miſchung des metalliſchen Queckſilbers mit der Erde, ſondern eine unvollkommene Oxydation, bezweckt wird, deſshalb ſchlägt Hermbſtädt vor, ſtatt des langen beſchwerlichen Reibens, gleich einen Theil des *Merc. ſolubil. Hahnemanni* (47.), oder des *Merc. cinereus Blackii* (37.), mit 2 Theilen Krebsſteine zuſammen zu reiben, welches die Arbeit nicht nur ſehr abkürzen, ſondern auch ein weit ſichereres Arzeneymittel liefern würde. (S. Jahrbuch der Pharmacie 1798.)

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800. 2ten Th. 2ter Bd. S. 224.

Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbſtädt, 3ter Theil. 1808.

37) *Hydrargyrum cinereum Blackii*, *Mercurius cinereus Edimburgenſis ſeu Blackii*, *Pulvis mercurii cinereus*. (Blacks aſchgraues Queckſilberoxyd.)

Einer auf eben die Art bereiteten ſalpeterſauren Queckſilberauflöſung, wie dieſelbe zur Bereitung des *Mercurii ſolubilis Hahnemanni* (47.) erfordert wird, ſetzt man, nachdem dieſelbe vorher mit 8 Theilen Waſſer verdünnt worden iſt, ſo lange aufgelöſtes kohlenſaures Ammonium zu, bis die Säure völlig geſättigt iſt. Man erhält einen Niederſchlag, welcher nach dem Trockenen mit weiſs-

grauer Farbe erſcheint. Er beſteht ebenfalls, wie der *Merc. ſolubilis Hahnemanni*, aus unvollkommenem Queckſilberoxyd, und der oft erwähnten dreyfachen Verbindung des Queckſilberkalks mit Salpeterſäure und Ammonium. Dieſes Präparat unterſcheidet ſich von dem Hahnemanniſchen nur in ſo fern, als daſſelbe eine gröſsere Quantität des dreyfachen Salzes enthält. Es wird bey der Bereitung des *merc. ſolub. H.* erörtert und bewieſen werden, daſs, wenn bey deſſen Fällung zu viel Ammonium zugeſetzt wird, ein Niederſchlag von ſchiefergrauer Farbe erhalten wird, welcher zu viel von der dreyfachen Verbindung enthält. Dieſes fehlerhaft bereitete Hahnemanniſche Queckſilberoxyd iſt eigentlich nichts anders, als der *Mercurius cinereus Blackii*. Denn da bey deſſen Bereitung abſichtlich ſo viel Ammonium der Auflöſung zugeſetzt wird, bis die Säure geſättigt iſt, ſo folgt aus den (47.) angeführten Gründen, daſs dieſer Niederſchlag eine gröſsere Menge von der dreyfachen Verbindung enthalten muſs, als das Hahnemanniſche Präparat, und in ſo fern unterſcheidet es ſich auch bloſs von dem letztern. Die Proben auf die Echtheit dieſes Präparats ſind ganz die nämlichen, wie bey dem *merc. ſolub. H.*, nur daſs die weiſsgraue Farbe ihm eigenthümlich iſt. Zweytens muſs daſſelbe, bey der Behandlung mit Salpeterſäure, eine gröſsere Menge des weiſsen Rückſtandes hinterlaſſen, als jener.

38) *Hydrargyrum cinereum Saunderi*, *Mercurius cinereus Saunderi*, *Mercurius niger Saunderi*. (Saunders graues Queckſilberoxyd.)

Ein Theil *Mercurius dulcis* (41.) und 2 Theile kohlenſaures Ammonium (21.) werden mehrere Stunden lang in einem ſteinernen Mörſer zuſammen gerieben, und während des Reibens mit Waſſer befeuchtet. Die Miſchung nimmt hierbey eine ſchwarzgraue Farbe an. Nach Beendigung dieſer Arbeit wird das Pulver mit vielem heiſsen Waſſer ausgewaſchen, zwiſchen Löſchpapier an einem nicht zu warmen Ort im Schatten getrocknet, und in wohl verſtopften Gläſern aufbewahrt. Der *Merc. dulcis* beſteht aus unvollkommenem Queckſilberoxyd und Salzſäure. Bey dieſer Arbeit entzieht das Ammonium dem Queckſilberoxyd die Salzſäure, es entſteht Salmiak, und der unvollkommene Queckſilberoxyd wird ausgeſchieden. Doch iſt das Ammonium, und wenn es auch in weit gröſserer Menge angewendet wird, nicht vermögend, dem *Mercurius dulcis* alle Salzſäure zu entziehen, ſondern es bleibt jederzeit noch eine groſse Menge unzerſetztes verſüſstes Queckſilber in der Miſchung, welches nach Herrn Aſſ. Roſe's Angabe 45 pro Cent des Ganzen beträgt. Uebrigens ſcheint das Ammonium auch hier dem Queckſilberoxyd einen Theil ſeines Sauerſtoffs zu entziehen (47.) und daſſelbe in einen noch unvollkommeneren Zuſtand der Oxydation zu verſetzen, als des in dem *merc. dulc.* vorhanden iſt. Man kann ſich von der Gegenwart der Salzſäure in dem Präpa-

rat überzeugen, wenn man daſſelbe mit Kalkwaſſer reibt, wodurch die grauſchwarze Farbe deſſelben in dunkelſchwarze umgeändert wird. Die Kalkerde hat nämlich eine gröſsere Verwandtſchaft zur Salzſäure als das Ammonium, ſie iſt daher fähig, dem Queckſilberoxyd alle Salzſäure zu entziehen, da nun das weiſse verſüſste Queckſilber die Urſache der grauſchwarzen Farbe des Präparats iſt, ſo muſs natürlich, wenn daſſelbe zerſetzt, und das unvollkommene Queckſilberoxyd völlig ausgeſchieden wird, eine ſchwarze Farbe entſtehen.

Wird der *Mercurius cinereus Saunderi* in einer Retorte geglüht, ſo wird er erſt gelblich, dann entwickelt ſich Ammonium, und im Retorten-Halſe findet ſich *Mercurius dulcis* mit metalliſchem Queckſilber. Dieſs führt mich zu der Vermuthung, daſs die Salzſäure mit dem Queckſilberoxyd nicht als verſüſstes Queckſilber in dem Präparat vorhanden iſt, ſondern daſs hier eine dreyfache ſchwer auflösliche Verbindung des unvollkommenen Queckſilberoxyds mit der Salzſäure und dem Ammonium Statt findet; wie könnte ſonſt das Ammonium in der Miſchung Statt finden, wenn die Salzſäure und das Queckſilberoxyd es nicht bänden? Vermuthlich wird dieſe Verbindung in der Glühehitze zerſetzt, das Ammonium wird ausgeſchieden, und jetzt tritt die Salzſäure wieder mit einem Theil des Queckſilberoxyds zu *Mercurius dulcis* zuſammen. Ein anderer Theil des unvollkommenen Queckſilberoxyds aber verliert in der Glühehitze ſeinen Sauerſtoff, und erſcheint als metalliſches Queckſilber.

Von der Echtheit dieſes Präparats überzeugt man ſich am beſten durch das eben erwähnte Glühen in einer kleinen Retorte, und Beobachtung der dabey vorkommenden Erſcheinungen. Zweytens auch durch das Anreiben deſſelben mit ätzendem Kali, wobey ſich Ammonium entbinden, und ein ſchwarze Farbe entſtehen muſs.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ter Theil, S. 231.
Hermbſtädts Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie. 3ter Theil. 1808.

39) *Hydrargyrum depuratum, ſeu purificatum. Mercurius depuratus, ſeu purificatus.* (Gereinigtes Queckſilber.)

Das Queckſilber, wie es im Handel vorkommt, iſt ſelten ganz rein, ſondern mehrentheils mit andern Metallen, als Bley, Wiſsmuth und Zinn, verunreinigt. Dieſe Metalle amalgamiren ſich mit dem Queckſilber ſehr leicht, und beſonders kann der Wiſsmuth in ziemlicher Quantität mit demſelben gemiſcht werden, ohne daſs es ſeine flüſſige Geſtalt verliert. Die gewöhnlichſte Art, das Queckſilber zu reinigen, beſteht darin, daſs man es deſtillirt. Bey 600 bis 700° Fahrenheit kommt es ins Kochen, und verwandelt ſich in Dämpfe, welche ſich in einer niedern Temperatur wieder zu tropfbar flüſſigem Queckſilber verdichten. Die ihm beygemiſchten Metalle haben dieſe Eigenſchaft nicht, ſie bleiben daher gröſsten Theils im Deſtillirgefäſse zurück.

Am beſten bedient man ſich hierzu eiſerner oder irdener Retorten, welche man gerade zu ins freye Feuer bringen kann. In Ermangelung derſelben kann man ſich auch der gläſernen bedienen, doch darf in dieſen nicht mehr als höchſtens drey Pfund Queckſilber auf ein Mal deſtillirt werden, weil ſonſt das Zerſpringen derſelben zu befürchten iſt. Man füllt die Retorte nur ſo weit mit Queckſilber, daſs zwey Drittel bis drey Viertel ihres Raums leer bleiben. Die gläſernen Retorten dürfen, wie ſich von ſelbſt verſteht, nicht ins freye Feuer gebracht werden, bey ihrem Gebrauch nimmt man einen geräumigen Schmelztiegel, welchem man im Ofen eine ſo ſchräge Lage gibt, daſs der Tiegelrand auf einer Seitenwand des Ofens ruht, und einige Zolle über dieſelbe heraus reicht. Man bedeckt den Boden des Tiegels mit Sand, legt hierauf die gläſerne Retorte ein, und umſchüttet ſie noch völlig mit Sand. So wohl im offenen Feuer als im Tiegel muſs man der Retorte eine ſo ſchiefe Lage geben, daſs der Hals derſelben ſo weit als möglich herab hängt, wodurch das Abflieſsen des in demſelben verdichteten Queckſilbers befördert wird. Man legt eine Vorlage vor, welche ſo weit mit Waſſer gefüllt iſt, daſs die Mündung des Retortenhalſes ungefähr einen halben Zoll von demſelben entfernt iſt. Der Apparat darf entweder gar nicht, oder nur ſehr leicht lutirt werden. Man gibt nun ſo ſtarkes Feuer, daſs das Queckſilber zum Kochen gebracht wird. Es geht in ſchweren Dämpfen über, die ſich ſchon im Retortenhalſe zum Theil wieder zu tropfbar flüſſi-

gem ſpiegelhellen Queckſilber verdichten, welches in das Waſſer herab fällt. Das Waſſer dient dazu, den übergehenden Dämpfen ihren Wärmeſtoff zu entziehen, und ſie zu verdichten. Dieſs iſt nothwendig, weil ſonſt dieſe ſehr heiſsen Dämpfe das Gefäſs ſprengen würden. Ueberhaupt iſt bey dieſer Arbeit Behutſamkeit zu empfehlen, weil bey zu raſchem Feuer die häufig übergehenden Dämpfe vom Waſſer nicht geſchwind genug verdichtet werden, und daher das Gefäſs leicht ſprengen können. Weit ſicherer arbeitet man, wenn man die Vorlage ganz wegläſst, und an deren Stelle an die Mündung der Retorte einen Bogen Löſchpapier in Geſtalt einer Tute befeſtigt, welche ungefähr 8 bis 10 Zoll lang ſeyn kann, die untere Oeffnung derſelben leitet man in eine Schüſſel mit Waſſer, die ganze Tute wird nun bis oben herauf naſs, das in Dämpfen übergehende Queckſilber wird, indem es durch dieſen naſſen Cylinder geht, vollkommen verdichtet, und ſammelt ſich in der mit Waſſer gefüllten Schüſſel.

Bey zu ſtarkem Kochen des Queckſilbers wird auch zugleich ein Theil des beygemiſchten fremden Metalls mechaniſch mit übergeriſſen. Ich deſtillirte 8 Unzen Queckſilber, welche eine halbe Drachme Silber enthielten, bey ſehr ſtarkem Feuer. In der Retorte fand ich nur 5 Gran Silber, 25 Gran waren durch die Gewalt der Dämpfe mit übergeriſſen worden. Beſonders aber hat man dieſs vom Wiſsmuth zu erwarten, welcher ohne dieſs bey einer Temperatur von 600° Fahrenheit ſchon flüchtig iſt, und daher auch bey der behutſamſten Deſtillation zum

Theil mit übergehen, und das Queckſilber von neuem verunreinigen wird, deſshalb iſt auch das durch die Deſtillation gereinigte Queckſilber noch nicht als vollkommen rein zu betrachten, und ſollte billig nicht zum innerlichen Gebrauch angewendet werden.

Ein völlig reines Queckſilber kann man ſich durch die Zerſetzung des Zinnobers (30.) verſchaffen. Man mengt einen Theil reine nicht geroſtete Eiſenfeile mit zwey Theilen Zinnober, bringt dieſs Gemenge in eine Retorte, und deſtillirt das Queckſilber auf die bereits beſchriebene Art herüber. Es zeigt ſich hierbey ein unangenehmer den verbrannten Haaren ähnlicher Geruch, und das Queckſilber erſcheint nicht wie im vorigen Falle metalliſch glänzend, ſondern mit einer ſchmutzigen Haut überzogen. Man reinigt es, indem man es durch Leder preſst, doch darf das Leder kein Fett enthalten, weil dieſes ſonſt das Queckſilber von neuem verunreinigt. Vortheilhafter bedient man ſich eines trichterförmig gewundenen Blatts Löſchpapier, welches unten nur eine ſehr kleine Oeffnung hat, man läſst das Queckſilber durchlaufen, wobey ſich der Schmutz an das Papier anhängt. Man wiederholt dieſs ſo oft, bis das Queckſilber mit vollkommenem metalliſchen Glanze erſcheint. Von dem anhängenden Waſſer wird es zum Theil ſchon beym Durchlaufen durch das Löſchpapier befreyet, doch trocknet man es noch völlig in einem eiſernen Löffel über Kohlen.

Diese Methode gründet sich auf die gröfsere Verwandtschaft des Schwefels zum Eisen als zum Queckfilber. Das Queckfilber, welches im Zinnober oxydirt vorhanden ist, gibt seinen Sauerstoff an das Eisen ab, letzteres verbindet sich zugleich mit dem Schwefel, es entsteht geschwefeltes Eisen, das Queckfilber wird metallisch ausgeschieden und durch die Hitze übergetrieben. Der unangenehme Geruch rührt von Schwefelwasserstoffgas (hydrothionsaurem Gas) (28.) her. Dieses entsteht, indem die dem Zinnober anhängende Feuchtigkeit zersetzt wird; das Wasser setzt nämlich seinen Sauerstoff an das Eisen ab, hierdurch wird der Wasserstoff (die Hydrothionsäure) frey, welcher sich mit Schwefel und Wärmestoff verbindet, und Schwefelwasserstoffgas darstellt. Das frey gewordene Queckfilber tritt mit einem Theil dieses Schwefelwasserstoffs in Verbindung, es entsteht schwefelwasserstoffnes (hydrothionsaures) Queckfilber (50.), welches mit schwarzer Farbe erscheint, und die das metallische Queckfilber bedeckende Haut bildet. Auf ähnliche Art wird der Zinnober zersetzt, und das Queckfilber metallisch ausgeschieden, wenn man denselben mit Kalk einer Destillation unterwirft. Dieser Stoff hat so wie das Eisen eine nähere Verwandtschaft zum Schwefel als das Queckfilber, er verbindet sich daher mit demselben, und das Queckfilber wird metallisch ausgeschieden.

Herr D. Hahnemann gibt zwey Methoden an, ein völlig reines Queckfilber ohne Destillation zu erhalten; die erste besteht darin, dafs man ätzen-

des Sublimat (40.) in einem reinen eisernen Kessel in Wasser auflöst, und so lange kocht, bis ein in die Flüssigkeit getauchtes blank gefeiltes Eisen nicht mehr mit Queckfilberkügelchen behangen wird. Das Queckfilber scheidet sich hierbey metallisch aus, und findet sich auf dem Boden des Kessels im reinsten Zustande, die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen, das Queckfilber einige Male mit reinem Wasser abgespült, und auf die schon erwähnte Art getrocknet. Die Aetiologie dieser Operation ist folgende.

Das Eisen hat eine nähere Verwandtschaft zum Sauerstoff als das Queckfilber, es entzieht daher letzterem den Sauerstoff, oxydirt sich, und verbindet sich zu gleicher Zeit mit der vom Queckfilber getrennten Salzsäure, es wird also salzsaures Eisen und metallisches Queckfilber entstehen, ersteres bleibt in dem Wasser aufgelöst, letzteres scheidet sich aus.

Nach der zweyten Methode des Hrn. D. Hahnemann werden 8 Theile käufliches Queckfilber mit einem Theil kryftallisirten salpetersaurem Queckfilber (43.), welches in einer hinlänglichen Menge Wasser aufgelöst wird, zwey Stunden lang gekocht, die Flüssigkeit wird abgegossen, das Queckfilber, mehrere Male mit reinem Wasser abgespült und getrocknet. Die Aetiologie ist ganz der vorigen ähnlich. Die dem Queckfilber beygemischten Metalle, als Wismuth, Bley, Zinn, haben sämmtlich eine nähere Verwandtschaft zum Sauerstoff als das Queckfilber, sie zersetzen daher das salpetersaure Queckfilber, indem sie dem Metall den Sauer-

ſtoff entziehen, und ſich zugleich mit der Salpeterſäure verbinden. War Zinn zugegen, ſo wird dieſs bloſs oxydirt, und erſcheint auf der Oberfläche des laufenden Queckſilbers als ein weiſses Oxyd, ſo wie auch der ſalpeterſaure Wiſsmuth (27.) wegen ſeiner Schwerauflöslichkeit im Waſſer zum Theil als ein weiſses Pulver erſcheint, beide können durch Abſpülen mit Waſſer weggeſchafft werden. Die Reinheit des Queckſilbers prüft man:

1) Indem man eine kleine Quantität auf Holz, Porzellan, Glas oder Papier, ausgieſst. Die einzelnen Kügelchen müſſen vollkommen rund erſcheinen; werden zwey oder mehrere Kügelchen mit einander in Berührung gebracht, ſo müſſen ſie ſich leicht und ſchnell zu einer ebenfalls runden gröſsern Kugel vereinigen. Das mit fremden Metallen verunreinigte Queckſilber bildet mehr längliche Kügelchen, welche oft in einen dünnen Schwanz auslaufen, ſie vereinigen ſich nicht ſo leicht, und ſetzen auf das Papier, auf welchem man ſie hin und her laufen läſst, viel Schmutz ab. Ueberhaupt erſcheint das unreine Queckſilber niemals mit vollkommenem Metallglanz, ſondern iſt mit einer ſchmutzigen Haut bedeckt.

2) Wird das unreine Queckſilber mit Waſſer gerieben, ſo ſetzt es ebenfalls ein ſchmutziges Pulver ab, welches das reine nicht thut.

3) In einem kleinen Schmelztiegel einer mäſsigen Hitze ausgeſetzt, verflüchtigt ſich das reine Queckſilber gänzlich, das unreine läſst die ihm beygemiſchten Metalle zurück. Doch iſt dieſe Probe, wie aus dem ſchon Geſagten erhellet, nicht entſchei-

dend, weil ſich der beygemiſchte Wiſsmuth ebenfalls zum Theil mit verflüchtigt. Uebrigens muſs dieſer Verſuch unter einem Schorſteine angeſtellet werden, um das Einathmen der Queckſilberdämpfe zu verhüten.

4) Die beſte Probe auf die Reinheit dieſes Metalls iſt die ſchon beſchriebene Abkochung deſſelben mit ſalpeterhalbſaurer Queckſilberauflöſung. Die Gegenwart des Zinnes und des Wiſsmuths beweiſet der weiſse während des Kochens ſich bildende Niederſchlag. War Bley vorhanden, ſo bleibt dieſes in der überſtehenden Flüſſigkeit aufgelöſt. Setzt man zu dieſer Auflöſung das ſchwefelſaure Natron (Glauberſalz), ſo entſteht durch doppelte Wahlverwandtſchaft ein weiſser Niederſchlag, welcher ſchwefelſaures Bley iſt.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band, S. 219.

Lehrbuch der Apothekerkunſt von L. G. Hagen, 1792. 1ſter Band, S. 662.

Apothekerlexicon von D. S. Hahnemann, 2ten Theils 2te Abtheil. S. 1.

40) *Hydrargyrum muriaticum corroſivum. Mercurius ſublimatus corroſivus, ſeu corroſivus albus. Sublimatum corroſivum.* (Aetzendes ſalzſaures Queckſilber. Aetzendes Queckſilberſublimat. Aetzendes Sublimat.)

Die gewöhnlichſte auch in der neuen preuſsiſchen Pharmacopoe gegebene Vorſchrift iſt folgende.

Man übergiefse in einer Retorte 12 Theile reines Queckfilber (59.) mit 20 Theilen concentrirter Schwefelfäure *). Die Retorte bringe man in ein Sandbad, und lege eine Vorlage vor, die nicht lutirt werden darf. Man gebe im Anfange fchwaches, nach und nach verftärktes Feuer, es entbindet fich fchwefelichte Säure, und zugleich geht etwas Wäfsrigkeit herüber, welche der concentrirten Schwefelfäure noch beygemifcht war. Das Queckfilber in der Retorte verwandelt fich in eine weifse Maffe, welche fchwefelfaures Queckfilberoxyd ift. Das Feuer wird fo lange unterhalten, bis keine übergehende Feuchtigkeit mehr bemerkbar ift, wo es dann zuletzt, um das Salz in möglichfter Trockene zu erhalten, noch eine kurze Zeit beträchtlich verftärkt werden mufs. Nach dem Erkalten wird die Retorte zerfchlagen, das völlig trockene fchwefelfaure Queckfilber heraus genommen, und in einem gläfernen oder fteinernen Mörfer fein zerrieben. Noch vor dem Zerfchlagen der Retorte trocknet man Kochfalz, welches ebenfalls den höchftmöglichften Grad der Trockenheit erhalten mufs, und reibt es zum feinen Pulver. Es werden nun gleiche Theile diefes Kochfalzpulvers, und des zerriebenen fchwefelfauren Queckfilberoxyds innig gemengt, wobey man fich vor Stäuben zu hüten hat. Das Gemenge wird nun in einen gläfernen Kolben gebracht, welcher fo geräumig feyn mufs, dafs zwey

*) Das Verhältnifs der Säure zum Queckfilber ift fich nicht in allen Vorfchriften gleich, das hier angegebene ift in der preufs. Pharmacopoe vorgefchrieben.

Drittel feines innern Raums leer bleiben. Der Kolben wird in einer Kapelle bis über die Hälfte des Umfangs feiner Kugel mit Sand umfchüttet, die Mündung deffelben bleibt offen. Man feuert im Anfange fehr mäfsig, um die Kugel gleichförmig zu erwärmen, allmählich erhöht man den Feuersgrad bis zur fchwachen Sublimationshitze. Das ätzende Queckfilberfublimat legt fich im Anfange als eine lockere nach und nach compacter werdende kryftallinifche Maffe im Halfe des Kolbens an. Um das völlige Verftopfen des Halfes zu verhüten, fteckt man in den Kolben eine gläferne Röhre, die bis auf die im untern Theil des Kolbens befindliche Salzmaffe reicht. Man zieht diefe bey zu dichter Anhäufung des Sublimats zuweilen heraus, und läfst fie wieder zurück fallen, wodurch immer eine Oeffnung erhalten werden mufs. Gegen Ende der Sublimation wird das Feuer bis zum Glühen des Kapellenbodens verftärkt, und wenn fich dabey kein beträchtlicher Aufflug mehr zeigt, fo ift die Arbeit beendigt. Man zerbricht den Kolben nach dem völligen Erkalten, wobey die fchon an einem andern Orte erwähnten Handgriffe anzuwenden find, auf dem Boden des Kolbens findet fich fchwefelfaures Natron (Glauberfalz), welches aber fchlechterdings wegen der möglichen Verunreinigung durch ätzendes Sublimat zum arzeneylichen Gebrauch nicht angewendet werden darf. Das gröfsten Theils im Halfe und im obern Theile der Kugel anfitzende Sublimat ift von blendend weifser Farbe, zeigt einen fpiefsicht kryftallifchen Bruch, und ift ftark durchfcheinend.

Diese Arbeit ist, wie dies in vielen Apothekerbüchern behauptet wird, allerdings mit einiger Gefahr verbunden, indem man dem Einschlucken der ätzenden Sublimatdämpfe ausgesetzt ist, wenn man dabey nicht vorsichtig zu Werke geht *). Die Sublimation muss jederzeit unter einem gut ziehenden Schornstein vorgenommen werden, wo dann die aus dem Kolben entweichenden Dämpfe durch den Luftzug von dem Arbeiter abgeleitet werden. Zweytens ist die vollkommenste Trockenheit des Gemenges in mehr als Einer Hinsicht unumgänglich nothwendig, denn dem nicht vollkommenen trockenen schwefelsauren Queckſilberoxyd hängt nicht blos Feuchtigkeit, sondern auch noch freye Schwefelsäure an, diese entbindet im Anfange, ehe die wechselseitige Einwirkung Statt findet, aus dem Kochsalz die Salzsäure, welche in Dampfgestalt entweicht, und nicht nur in so fern dem Arbeiter nachtheilig wird, sondern sie zieht auch Feuchtigkeit aus der Luft an, sammelt sich im obern kältern Theile des Kolbens in Tropfen, welches auch der Fall mit den zugleich aus der feuchten Sálzmasse entweichenden Wasserdämpfen ist, und diese zu Tropfen verdichtete Flüssigkeit fällt nun in den

*) Man kann der Gefahr ausweichen, wenn man das schwefelsäure Queckſilber und das Küchensalz, jedes für sich, im fein zerriebenen Zustande in den Kolben schüttet, ihn dann mit Papier verstopft, und eine Zeit lang anhaltend alles unter einander schüttelt. Die Vermischung erfolgt hier so genau wie beym Zusammenreiben, und man ist nicht von den sonst sich entwickelten erstickenden Dämpfen der Salzsäure beläſtiget. *H.*

den untern ſehr heiſsen Theil des Kolbens zurück, welches das Zerſpringen deſſelben bewirkt, wobey man denen ſich im ganzen Arbeitshauſe verbreitenden giftigen Dämpfen ausgeſetzt iſt.

Die Aetiologie dieſer Operation iſt folgende. Bey der Behandlung des Queckſilbers mit Schwefelſäure oxydirt ſich erſteres auf Koſten der Säure vollkommen, derjenige Antheil, welcher hier an das Queckſilber Sauerſtoff abſetzte, wird in unvollkommene (ſchwefelichte) Säure verwandelt, und entweicht in Gasgeſtalt, die übrige unzerſetzte Schwefelſäure bildet nun mit dem vollkommen oxydirten Queckſilber das ſchwefelſaure Queckſilber (51.), wird dieſes mit Kochſalz einer Sublimation unterworfen, ſo verbindet ſich die Schwefelſäure des erſteren mit dem Natron des Kochſalzes zu Glauberſalz, die Salzſäure und das vollkommene Queckſilberoxyd werden frey, und conſtituiren das ätzende Queckſilberſublimat. Das Queckſilber iſt in dieſer Verbindung auf der höchſten Stufe der Oxydation enthalten. Daſs aber nach den Behauptungen einiger Chemiker auch die Salzſäure im oxydirten Zuſtande (9.) darin vorhanden ſey, ſcheint mir nicht wahrſcheinlich, denn dieſe könnte bey dieſer Operation den Sauerſtoff nur dem Queckſilber entziehen, welches nun in einen unvollkommen oxydirten Zuſtand übergehen müſste. Die Verbindung eines ſolchen unvollkommenen Queckſilberoxyds mit oxydirter Salzſäure iſt aber nicht wohl denkbar, und übrigens zeigt ja die Erfahrung, daſs daſſelbe vollkommen oxydirt vorhanden iſt.

Wir verdanken Herrn Weſtrumb eine Vorſchrift zur Bereitung des ätzenden Queckſilberſublimats auf naſſem Wege, welche in ſo fern zu empfehlen iſt, als man dabey der bey der Sublimation bereits erwähnten Unannehmlichkeiten überhoben iſt.

In eine völlig reine heifs bereitete ſalpeterſaure Queckſilberauflöſung (43.) tröpfele man gereinigte Salzſäure (8.). Es entſteht im Anfange ein weiſser Niederſchlag, welcher ſich durch mehr hinzu geſetzte Salzſäure vollkommen wieder auflöſt. Dieſe Auflöſung wird nun in einem gläſernen Geſchirre an einen kalten Ort geſtellt, es ſchieſst ein Salz in langen ſpieſsichten biegſamen Kryſtallen an, welches von dem durch Sublimation erhaltenen ätzenden Queckſilberſublimat nur in ſeiner äuſsern Form verſchieden iſt, die überſtehende Flüſſigkeit wird bey mäſsiger Wärme weiter abgedampft, und liefert durch fernere Kryſtalliſation noch eine beträchtliche Menge dieſes Queckſilberſalzes, die endlich zurück bleibende nicht kryſtalliſirbare Flüſſigkeit enthält Salpeterſäure, Salzſäure, nebſt noch etwas aufgelöſtem Queckſilberſublimat.

Dieſe Methode beruht auf der nähern Verwandtſchaft des Queckſilberoxyds zur Salzſäure als zur Salpeterſäure. In einer heifs bereiteten ſalpeterhalbſauren Queckſilberauflöſung iſt das Queckſilber vollkommen oxydirt enthalten. Das vollkommene Queckſilberoxyd geht im Anfange mit der Salzſäure in den Zuſtand des weiſsen Queckſilberpräcipitats (42.) über; bey mehr hinzu geſetzter Salzſäure hingegen verwandelt ſich dieſe Verbindung in

das leicht auflösliche ätzende salzsaure Queckſilberoxyd, oder das ätzende Sublimat. Die Salpeterſäure geht nicht mit in die Verbindung ein, ſondern erſcheint in der Flüſſigkeit im freyen Zuſtande, ſo wie auch derjenige Antheil von Salzſäure, welcher im Ueberſchuſs zugeſetzt worden iſt, ebenfalls zurück bleibt. Dieſe Operation könnte zwar auf die Vermuthung leiten, daſs die Salzſäure in dem ätzenden Sublimat wirklich in oxydirtem Zuſtande vorhanden ſey, weil die hier frey werdende Salpeterſäure Sauerſtoff abgeben könnte; allein da das durch die Sublimation erhaltene Salz von dem kryſtalliſirten nicht verſchieden iſt, und im erſten Fall, wie ſchon gezeigt worden, keine Oxydation der Salzſäure Statt finden kann, ſo wird ſie auch hier in dem nämlichen Zuſtande vorhanden ſeyn. Da aber der Oxydationszuſtand des Queckſilbers in der ſalpeterſauren Auflöſung nicht immer gleich iſt, zur Bildung des ätzenden Sublimats aber vollkommen oxydirtes Queckſilber erfordert wird, ſo glaube ich, daſs die Salzſäure der Salpeterſäure zwar Sauerſtoff entzieht, um ſich zu oxydiren, daſs aber dieſer Sauerſtoff zur vollkommenen Oxydation des Queckſilbers verwandt, und hierdurch die Salzſäure in ihren vorigen Zuſtand zurück gebracht wird. Dieſs iſt beſonders deſshalb zu vermuthen, weil auch eine kalt bereitete ſalpeterſaure Auflöſung, welche nur unvollkommen oxydirtes Queckſilber enthält, zur ätzenden Sublimatbereitung angewendet werden kann.

Das ätzende Sublimat wird häufig in den holländiſchen Fabriken bereitet, die Gewinnungsmetho-

den sind sehr verschieden, besonders aber die ältern sehr unzweckmäfsig; ich hebe hier nur noch eine der vorzüglichsten und gewöhnlichsten aus.

Man löst Queckfilber in Salpetersäure auf, und verdampft diese Auflösung bis zur Trockne, dieser Queckfilbersalpeter wird nun, mit gleichen Theilen bis zur Weifse gebrannten Eisenvitriol (54.) und trocknem Kochfalze gemengt, in einer geräumigen Retorte mit Vorlage der Sublimation unterworfen. Das Sublimat sammelt sich in dem obern Theile der Retorte, in die Vorlage geht Salpetersäure über, und der Rückstand in der Retorte besteht aus Glaubersalz und vollkommen oxydirtem Eisen. Es verbindet sich hier zuerst die Schwefelsäure des Vitriols mit dem Natrum des Kochsalzes zu Glaubersalz, die hierdurch frey gewordene Salzsäure entzieht nun der Salpetersäure das Queckfilberoxyd, und constituirt das ätzende Sublimat, und die nunmehr freye Salpetersäure verbindet sich zwar mit dem Eisenoxyd, wird aber durch die Hitze wieder von demselben getrennt, und geht in die Vorlage über. Das ätzende Queckfilbersublimat ist, wie schon aus dem vorher Gesagten erhellet, im Wasser auflöslich, aber auch der Weingeist nimmt dasselbe auf. Ersteres nimmt bey der mittlern Temperatur des Dunstkreises den sechzehnten Theil seines Gewichts davon in sich, da hingegen bey der Siedehitze ein Theil Sublimat nur zwey bis drey Theile Wasser zur Auflösung erfordert. Eine Unze kochender Weingeist nimmt 424 Gran dieses Salzes auf. Beym langsamen Verdunsten der wäfsrichten Auflösung krystallisirt sich das Salz nach

Bergmann in vierſeitigen Säulen, mit zwey entgegen geſetzten ſchmälern Seitenflächen und dachförmigen Zuſpitzungsflächen. Beym Erkalten der heiſsen Auflöſung aber ſind die Kryſtalle nadelförmig; in der Luft ſind ſie beſtändig. Der Geſchmack des Sublimats iſt auſserordentlich ätzend und ſtark metalliſch, auch wenn derſelbe in ſehr vielem Waſſer aufgelöſt iſt. Bekanntlich iſt er das ſchrecklichſte Gift, und ſchon zu einigen Granen, beſonders trokken genommen, tödtlich. Dieſe ſchnell zerſtörende Kraft deſſelben iſt unſtreitig von dem groſsen Sauerſtoffgehalt des Queckſilbers herzuleiten. Durch die Schwefel und Salpeterſäure wird er nicht zerſetzt; die Salzſäure hat folglich eine gröſsere Verwandtſchaft zum Queckſilber als dieſe erſt genannten Säuren. Durch die Alkalien und einige Erden wird aber das Queckſilberoxyd abgeſchieden, indem ſich dieſe mit der Salzſäure verbinden. Aetzendes Kali und Natrum ſchlagen das Queckſilberoxyd aus dieſer Auflöſung braunroth, Kalkwaſſer hingegen orangefarben nieder. Das Ammonium (61.) bewirkt einen weiſsen Niederſchlag, welcher eine dreyfache Verbindung von Queckſilberoxyd, Salzſäure und Ammonium iſt (47.). Man hat das in Fabriken bereitete ätzende Queckſilberſublimat in Verdacht einer Verfälſchung mit Arſenik, doch widerſprechen dieſem die Erfahrungen der bewährteſten Chemiker. Indeſs legt die bloſse Möglichkeit einer ſolchen Verfälſchung dem Apotheker die Pflicht auf, das aus Fabriken gezogene hierauf zu unterſuchen. Beym Aufſtreuen auf eine glühende Kohle wird ſich zwar der Arſenik durch ſeinen

Knoblauchsgeruch verrathen, allein das reine Sublimat wird ebenfalls verflüchtigt, und der Gesundheit des Untersuchers höchst nachtheilig werden. Sicherer verfährt man, wenn man einen Theil zerriebenes Sublimat mit drey Theilen Weingeist kocht, es wird sich, wenn es rein war, vollkommen auflösen, der Arsenik hingegen würde unaufgelöst zurück bleiben. Diesen Rückstand löst man in kochendem Wasser auf, und setzt dieser Auflösung so lange kaustisches Ammonium zu, bis kein Niederschlag mehr entsteht, man giesst die überstehende Flüssigkeit hell ab, und bringt einige Tropfen von einer Auflösung des Kupfersalmiaks (31.) hinzu, der Arsenik wird sich mit dem Kupfer verbinden, und einen grünen Niederschlag bilden, welcher unter dem Namen Scheelisches Grün bekannt ist. Zweitens kann man eine wässrichte Auflösung des Sublimats mit Hahnemannischer Weinprobe (24.) versetzen. Das Quecksilber wird hierdurch mit dunkler, schnell in Weiss sich ändernder, Farbe gefällt, war aber Arsenik zugegen, so erscheint der Niederschlag gelb.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils, 2ter Band S. 242.

Syftem. Handbuch der Chemie von eben demselben, 3ter Th. 1795. §. 2467—2480.

Apothekerlexicon von D. S. Hahnemann, 1799. 2ten Th. 2te Abtheil. S. 14.

Handbuch der Apothekerkunst von J. F. Westrumb, 6te Abtheil. S. 132.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie, von Hermbstädt. 3ter Theil. 1808.

41) *Hydrargyrum muriaticum mite. Mercurius dulcis. Sublimatum dulce. Panchymagagogum minerale. Aquila alba. Panacea mercurialis. Manna metallorum. Calomelas.* (Mildes ſalzſaures Queckſilber, verſüſstes Queckſilber.)

Ich wähle unter allen den mannigfaltigen Vorſchriften zur Bereitung dieſes häufig gebrauchten Queckſilberpräparats zuerſt die beſte, ſicherſte und bequemſte von Hermbſtädt *) angegebene Methode aus. Zwey Unzen gereinigtes Queckſilber (59.) übergieſse man in einer gläſernen Retorte mit gleicher Menge ſehr ſtarker concentrirter Schwefelſäure, und bringe die mit leicht angelegter Vorlage verſehene Retorte ins Sandbad. Man gebe ein anhaltendes Feuer, bis alles in der Retorte befindliche in eine weiſse Maſſe verwandelt, und keine übergehende Feuchtigkeit mehr zu bemerken iſt. Den in der Retorte befindlichen Rückſtand reibe man hierauf mit anderthalb Unzen gereinigtem Queckſilber in einem ſteinernen Mörſer ſo lange zuſammen, bis kein metalliſches Queckſilber mehr bemerkbar iſt. Hierauf ſetze man dem Gemenge zwey Unzen und zwey Drachmen völlig trocknes verpraſſeltes Kochſalz zu, menge alles innig durch Reiben zuſammen, (wobey ſich viele ſalzſaure Dämpfe entwickeln) und vertheile das Gemenge in mehrere, zwölf bis ſechzehn Unzen haltende, Medizingläſer, ſo, daſs die Maſſe

*) Man ſehe Göttlings Verbeſſerungen pharm. chemiſcher Operationen 1789, und Dollfuſs pharmaceutiſch-chemiſche Erfahrungen 1787.

höchſtens den dritten Theil des Raums im Glaſe einnimmt. Dieſe Gläſer werden mit einem leicht paſſenden Kreideſtöpſel verſchloſſen, und ſo tief in den Sand eingeſetzt, daſs derſelbe einige Zolle über der in demſelben enthaltenen Miſchung ſteht *). Man unterwerfe das Ganze einer Sublimation, bey anAnfangs ſehr gelindem, nachher verſtärktem Feuer. So lange noch feuchte Dämpfe entweichen, muſs der Feuersgrad nicht erhöhet werden, weil ſonſt die ſchnell entweichenden, in der Maſſe ſich ausdehnenden, Dämpfe die Gläſer leicht zerſprengen, und die Arbeit vereiteln können. Man thut daher ſehr gut, ſo wohl das ſchwefelſaure Queckſilber als das Kochſalz in dem möglichſt trocknen Zuſtande anzuwenden, wobey man zugleich den Vortheil hat, daſs ſich bey der Miſchung nicht ſo viele ſalzſaure, dem Arbeiter nachtheilige, Dämpfe entwickeln. **) Das Feuer wird nach und nach verſtärkt, es ſublimirt ſich Anfangs ein graulicher nadelförmiger Anflug mit etwas metalliſchem Queckſilber, welcher ſich wegen ſeiner gröſsern Flüchtigkeit in dem oberſten Theile des Glaſes anſetzt. Es wird jetzt, um die zu

*) Herr D. Hahnemann ſchlägt, als Sublimationsgefäſse, Kolben von weiſsem Glaſe vor, weil ſich das Sublimat von dieſen beſſer ablöſen laſſe. Man ſehe deſſen Apothekerlexicon.

**) Auch hier kann das Einſchlucken der, der Lunge ſo ſehr nachtheiligen, Dämpfe der Salzſäure vermieden werden, wenn man ſo wohl das ſchwefelſaure Queckſilber als das trockne Kochſalz jedes für ſich zum feinſten Pulver zerreibt, dann beide Pulver gleich im Glaskolben mit einander mengt, und das Ganze recht wohl unter einander ſchüttelt. *H.*

ſtarke Erhitzung des obern Theils der Gläſer zu vermeiden, wodurch das Anlegen des Sublimats verhindert wird, der Sand, welcher höher als die im Glaſe befindliche Maſſe ſteht, weggenommen, und nun ſo lange ſtarkes anhaltendes Feuer gegeben, bis keine Vermehrung des Sublimats mehr bemerkbar iſt. Der Rückſtand auf dem Boden der Gefäſse iſt Glauberſalz, welches aber zum mediziniſchen Gebrauch nicht angewendet werden darf.

Nach beendigter Arbeit findet ſich in dem obern Theile des Glaſes ein grauer kryſtalliniſcher Anflug, mit etwas metalliſchem Queckſilber. Unter dieſem zeigt ſich der eigentliche *mercurius dulcis*, als eine feſte undurchſichtige kryſtalliniſche gelbgräuliche weiſse Maſſe, welche einen ſchwefelgelben Strich zeigt, und im Waſſer faſt ganz unauflöslich iſt. Der aſchgraue Anflug, welcher ſich beym Anfange der Arbeit zeigt, iſt ätzendes Sublimat (10.), mit etwas metalliſchem Queckſilber gemengt. Es muſs daher der Mercurius dulcis ſorgfältig von demſelben gereinigt werden. Da dieſs aber durch bloſs mechaniſche Hülfe nicht vollkommen geſchehen kann, ſo iſt nothwendig, ihn fein zu reiben, mit vielem kochenden deſtillirten Waſſer abzuwaſchen, und allenfalls auch auf ein Pfund verſüſstes Queckſilber zwey Drachmen Salmiak zuzuſetzen, welcher die Auflösbarkeit des ätzenden Sublimats ſehr befördert. Erſt nach dieſer Behandlung verdient das verſüſste Queckſilber als rein und brauchbar angeſehen zu werden.

Bey der Behandlung des Queckſilbers mit Schwefelſäure wird dieſe zum Theil zerſetzt (51.). Das

Queckſilber entzieht derſelben einen Theil ihres Sauerſtoffs, und oxydirt ſich vollkommen, ein Theil der Säure wird hiedurch in unvollkommene Schwefelſäure verwandelt, und entweicht in Gasgeſtalt. Die übrige unzerſetzte Säure verbindet ſich mit dem vollkommenen Queckſilberoxyd, und conſtituirt das ſchwefelſaure Queckſilber. Um nun das in dem Salze enthaltene Queckſilberoxyd auf den Zuſtand der unvollkommenen Oxydation zurück zu bringen, in welcher daſſelbe mit der Salzſäure das verſüſste Queckſilber zu bilden im Stande iſt, wird dem weiſsen Salze noch eine Menge metalliſches Queckſilber zugeſetzt, es entzieht dem vollkommenen Oxyd einen Theil ſeines Sauerſtoffs, dieſes wird dadurch in unvollkommenes verwandelt, und das vorher metalliſche Queckſilber befindet ſich jetzt auf der nämlichen Stufe der Oxydation. Wird dieſer Miſchung Kochſalz zugeſetzt, ſo verbindet ſich die vorhandene Schwefelſäure mit dem Natrum des Kochſalzes, die Salzſäure wird frey, und verbindet ſich mit dem vorhandenen Queckſilberoxyd zu verſüſstem Queckſilber, welche Verbindung aber erſt durch die Sublimation genau und innig geſchehen kann. Ueberhaupt geſchieht bey völliger Trockenheit des ſchwefelſauren Queckſilbers und des Kochſalzes die wechſelſeitige Zerſetzung dieſer beiden Salze erſt in der Sublimationshitze, und nur vorhandene Feuchtigkeit befördert die zeitige Zerſetzung derſelben durchs Zuſammenreiben, wobey eben deſswegen, da die Salzſäure in dieſer Temperatur nicht ſo leicht in Verbindung mit dem Queckſilberoxyd tritt, als in

einer höhern, sehr viel dem Arbeiter nachtheilige salzsaure Dämpfe entweichen.

Der ganze Anflug, welcher sich fast mehrentheils zeigt, entsteht dadurch, dass sich ein kleiner Theil des Queckfilberoxyds, der vielleicht durch die entweichende Feuchtigkeit auf eine höhere Stufe der Oxydation gebracht wird, mit der im Anfange im Uebermafse frey werdenden Salzsäure verbindet, und mit derselben ätzendes Sublimat constituirt. Er ist mit metallischem Queckfilber gemengt, welches entweder mit dem schwefelsauren Queckfilber gar keine Verbindung eingegangen, folglich im Uebermafs zugesetzt worden war, oder, im Fall es auch wirklich oxydirt war, aus Mangel an hinlänglicher Salzsäure, mit welcher es sich verbinden konnte, durch die Hitze seines Sauerstoffs beraubt, als metallisches Queckfilber verflüchtigt wird.

Die zweyte und gewöhnlichste Art, das versüfste Queckfilber zu bereiten, besteht darin, dafs man vier Theile ätzendes Sublimat mit drey Theilen gereinigtem Queckfilber so lange zusammen reibt, bis alle metallischen Queckfilbertheilchen verschwunden sind. Man mufs sich bey dieser Arbeit sehr vor allem Stäuben hüten, und kann daher das Pulver während des Reibens mit etwas reinem Alkohol befeuchten *).

*) Um dieses beschwerlichen Zusammenreibens überhoben zu seyn, schlägt Herr Medizinalrath und Hofapotheker Hagen vor, das Queckfilber blofs zum ätzenden Sublimat, ohne vorheriges Zusammenreiben, zu schütten, und die Sublimation gleich anzufangen; welche Methode indefs doch wol nicht sehr zu empfehlen seyn möchte,

Nach völliger Extinction aller Queckſilberkügelchen wird das graue Pulver auf die bereits beſchriebene Art in Sublimirgläſer gebracht, und im Anfange ebenfalls, um das Entweichen der Feuchtigkeit nicht zu übereilen, nur gelindes, endlich aber ſo lange ſtarkes, Sublimirfeuer gegeben, bis die ganze Maſſe aufgetrieben, und auf dem Boden nur noch ein ſehr kleiner Rückſtand von röthlicher Farbe (welchen einige für zufälliges Eiſen-, andere für rothes Queckſilberoxyd halten) bemerkbar iſt. Es ſublimirt ſich hierbey ebenfalls zuerſt etwas unzerſetztes ätzendes Sublimat, mit metalliſchem Queckſilber, welches auf die ſchon angegebene Weiſe, durch ſorgfältiges Auswaſchen, mit einer nach dem angegebenen Verhältniſs bereiteten heiſsen Salmiakauflöſung in deſtillirtem Waſſer, und nachheriges Abſpülen mit reinem deſtillirten Waſſer weggeſchafft werden muſs.

Im ätzenden Sublimat befindet ſich das Queckſilber in ſehr vollkommen oxydirtem Zuſtande. Wird daſſelbe mit metalliſchem Queckſilber anhaltend gerieben, ſo raubt dieſes dem vollkommenen Oxyd einen Theil ſeines Sauerſtoffs, wodurch ſo wohl das metalliſche Queckſilber als das vorher im Sublimat vorhandene vollkommene Oxyd in unvollkommenes Queckſilberoxyd verwandelt werden.

Alle unvollkommene Metalloxyde ſind nicht fähig, ſo viel Säure in ſich aufzunehmen, als die vollkommenen, ſo auch hier das vollkommene Queck-

da ſchon bey der genauen Vermiſchung beider ſich dennoch ein Theil des Sublimats auch bey überflüſſig vorhandenem Queckſilber ausſcheidet.

ſilberoxyd, welches mit der Salzſäure ein neutrales Salz bildete, iſt jetzt in ſeinem unvollkommenen Zuſtande nicht fähig, alle vorher mit ihm verbundene Salzſäure zu binden, und dieſe überſchüſſige Salzſäure tritt nun mit dem aus dem metalliſchen Queckſilber entſtandenen unvollkommenen Oxyd in Verbindung. Sie hat daher faſt anderthalb Mal ſo viel unvollkommenes Queckſilberoxyd geſättigt, als vorher vollkommenes, und aus dieſer Verbindung des unvollkommenen Queckſilberoxyds mit der Salzſäure entſteht das verſüſste Queckſilber.

Es kann hier nicht, wie bey der vorigen Methode, Glauberſalz auf dem Boden des Gefäſses zurück bleiben, indem hier weder Schwefelſäure noch Natrum vorhanden ſind. Das ätzende Sublimat, welches ſich auch hier zeigt, wird, da daſſelbe weit flüchtiger als der Mercurius dulcis iſt, ebenfalls im Anfange der Sublimation aufgetrieben. Es kann bei dieſer Arbeit nicht wie im vorigen Falle erzeugt werden, ſondern iſt vermuthlich beym Zuſammenreiben mit dem metalliſchen Queckſilber der Einwirkung deſſelben entgangen. Metalliſches Queckſilber muſs ſich jederzeit, der Sicherheit wegen, bey der Sublimation zeigen, wodurch der Arbeiter überzeugt wird, daſs das Queckſilberoxyd nicht in noch vollkommen oxydirtem Zuſtande in dem verſüſsten Queckſilber vorhanden iſt. Es muſs daher der Vorſchrift gemäſs das Verhältniſs ſo genommen werden, daſs immer etwas wegen Mangel an Sauerſtoff nicht oxydirtes Queckſilber durch die Sublimation wieder ausgeſchieden wird.

Man glaubte ehemals, den Mercurius dulcis durch wiederholte Sublimationen reinigen zu können, man irrte ſich aber gewaltig, denn bey jeder Sublimation oxydirt ſich das Queckſilberoxyd vollkommener, und das Präparat wird dadurch ätzender. Wurde die Sublimation ſechsmal wiederholt, ſo erhielt das Produkt den Namen *Calomelas*. Nach neunmaliger Sublimation hieſs es *Panacea mercurialis*. Doch werden dieſe Namen auch jetzt noch zuweilen von einigen Aerzten als Synonyma für den Mercurius dulcis gebraucht.

Endlich erwähne ich hier noch einer Vorſchrift des verdienſtvollen Scheele, zur Bereitung des verſüſsten Queckſilbers.

Acht Unzen reines Queckſilber werden mit acht Unzen reiner ſehr ſtarker Salpeterſäure durch kochende Digeſtion aufgelöſt, während dieſer Arbeit werden achtzehn Unzen Kochſalz in zwölf Pfund deſtillirten kochenden Waſſer aufgelöſt. Nach vollendeter Auflöſung des Queckſilbers werden beide Auflöſungen noch kochend heiſs zuſammen gebracht. Es entſteht ein weiſser ſehr feiner Niederſchlag, welcher mit vielem deſtillirten kochenden Waſſer ſo lange ausgewaſchen wird, bis dieſes völlig geſchmacklos abläuft. Der getrocknete Niederſchlag liefert den Merc. dulc. Scheelii, welcher, da derſelbe ohne dieſs ſehr fein zertheilt iſt, kein weiteres Feinreiben erfordert.

Die Salpeterſäure oxydirt in der Wärme das Queckſilber vollkommen. Allein dieſe ſalpetrigſaure Auflöſung des vollkommenen Queckſilberoxyds

ist fähig, durch die Kochhitze noch einen grofsen Theil Queckfilber in fich aufzunehmen. Diefes entzieht nämlich dem darin enthaltenen vollkommenen Queckfilberoxyd einen Theil feines Sauerftoffs, macht folches dadurch unvollkommen, und geht felbft in den Zuftand des unvollkommenen Queckfilberoxyds über. Es ift bereits erwähnt worden, dafs die Säure eine weit gröfsere Menge der unvollkommenen Metalloxyde in fich aufzunehmen im Stande find, als von den vollkommenen. Die Salpeterfäure, welche vorher mit dem vollkommenen Oxyd gefättigt war, ift nun bey der Verwandlung deffelben in unvollkommenes noch fähig, alles aus dem metallifchen Queckfilber entftandene unvollkommene Oxyd in fich aufzunehmen, und es entfteht eine Auflöfung des unvollkommenen Queckfilberoxyds in Salpeterfäure (welche indefs doch das Queckfilber in einem etwas höhern Grade oxydirt enthält, als die kalt bereitete Auflöfung). Wird nun zu diefer Auflöfung Kochfalz gebracht, fo verbindet fich die Salpeterfäure mit dem Natrum des Kochfalzes zu kubifchem Salpeter, und die Salzfäure conftituirt mit dem unvollkommenen Queckfilberoxyd das verfüfste Queckfilber. Jedoch bleibt, indem ein Theil der Salpeterfäure mit der Salzfäure Goldfcheidewaffer bildet, noch ein grofser Theil des Queckfilbers in der Auflöfung als ätzendes Sublimat zurück, deffen Menge defto gröfser ift, je weniger die falpeterfaure Auflöfung vollkommen mit Queckfilber gefättigt war; es ift daher der Sicherheit wegen nothwendig, bey der Auflöfung fo viel Queckfilber zuzufetzen, dafs noch ein

Theil deſſelben unaufgelöſt zurück bleibt. Nach Roſe und Göttling *) erhält man zwar auf dieſem Wege ein vollkommen verſüſstes Queckſilber. Doch iſt dieſe Methode in ökonomiſcher Hinſicht nicht zu empfehlen, da es andere, wohlfeilere und eben ſo ſichere, Methoden gibt, das verſüſste Queckſilber zu bereiten.

Herr D. Hahnemann billigt dieſe Bereitungsart gar nicht, indem er den Niederſchlag für weit giftiger und ätzender wirkend erklärt, als den gewöhnlichen Mercurius dulcis. Nach ihm ſoll eine vollkommene Wiederauflöſung des Niederſchlags Statt finden, wenn bey der Auflöſung des Queckſilbers in der Hitze ſtarke rothe Dämpfe ausſtoſsende Säure gebraucht worden, und die Auflöſung nicht vollkommen geſättigt iſt. Dieſs iſt freilich ſehr leicht erklärbar, denn in dieſem Falle wird die Auflöſung bloſs vollkommen oxydirtes Queckſilber enthalten, welches mit der Salzſäure das Aetzſublimat bildet, das natürlich in der noch oben drein kochend heiſsen Lauge aufgelöſt bleiben wird. Auch liefert nach ihm der nach Scheelens Vorſchrift bereitete Nie-

*) Herr Prof. Göttling erhielt durchs Zuſammenreiben dieſes Präzipitats mit Kalkwaſſer, ſtatt einer ſchwarzen nur eine graue Farbe, der Niederſchlag wurde ſublimirt, es entſtand vollkommen verſüſstes Queckſilber, welches durch Kalkwaſſer eine ſchwarze Farbe erhielt. Er glaubt daher, daſs die innige Vereinigung des Queckſilbers mit der Salzſäure erſt durch die Sublimation geſchehe. Doch erwähnt er nicht, wie Herr D. Hahnemann, eines dabey erhaltenen ätzenden Sublimats. Man ſehe deſſen verb. pharm. chem. Operationen.

Niederſchlag durch die Sublimation zwar verſüſstes Queckſilber, aber zugleich auch ätzendes Sublimat.

Die Güte des verſüſsten Queckſilbers hängt von der völligen Abweſenheit des ätzenden Sublimats in demſelben ab. Es iſt Pflicht eines jeden Apothekers, dieſes Präparat ſelbſt zu bereiten, da die merkliche Durchſichtigkeit des in Fabriken bereiteten ſchon beträchtlichen Sublimatgehalt verräth.*) Die ſicherſten Proben zur Erforſchung des ätzenden Sublimats ſind folgende.

Man koche etwas verſüſstes Queckſilber mit Salmiakwaſſer. Das Waſſer darf nach dem Abfiltriren keinen metalliſchen Geſchmack beſitzen. Kalkwaſſer darf in demſelben keinen pomeranzenfarbenen Niederſchlag bewirken, und hinein gelegtes Kupfer kein metalliſches Queckſilber ausſcheiden. Doch iſt die zweyte Probe mit Kalkwaſſer die ſicherſte, denn da das verſüſste Queckſilber in ungefähr 1000 Theilen Waſſer ſelbſt auflöslich iſt, ſo kann metalliſches Kupfer zuweilen eine geringere Ausſcheidung des metalliſchen Queckſilbers bewirken, ohne daſs das Sublimat vorhanden iſt, doch findet dieſe Ausſchei-

*) Es iſt eine bloſse Muthmaſsung, wenn der Verfaſſer glaubt, daſs die gröſsere Durchſichtigkeit des in den Fabriken bereiteten milden Queckſilberſublimates einen Beweis vom Daſeyn des ätzenden darin angeben ſoll. Jene Durchſichtigkeit iſt vielmehr allein von den groſsen Maſſen abhängig, welche mit einem Male der Sublimation unterworfen werden. Ich habe ſehr häufig Gelegenheit gehabt, das aus Fabriken erhaltene milde Queckſilberſublimat zu unterſuchen, und ſolches immer von vorzüglich guter Beſchaffenheit befunden. *H.*

dung weit ſchwerer und in höchſt geringer Quantität Statt.

Die Probe mit Kalkwaſſer oder ätzenden Alkalien, welche durchs Zuſammenreiben mit dem verſüſsten Queckſilber eine ſchwarze Farbe hervor bringen müſſen, iſt nichts weniger als entſcheidend. Es kann nur eine geringe Menge ätzendes Sublimat vorhanden ſeyn, deſſen geringer pomeranzenfarbener Niederſchlag durch die überwiegende Menge des ſchwarzen Queckſilberoxyds verdeckt und nicht bemerkbar wird.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800., 2ten Theils 2ter Band, S. 252.

Apothekerlexicon von D. S. Hahnemann, 1798. 2ten Th. 2te Abth. S. 17.

J. C. Dollfuſs pharmaceutiſch chemiſche Erfahrungen. Leipzig 1787. S. 6.

Praktiſche Verbeſſerungen chem. pharm. Operationen von D. J. F. A. Göttling, 1789. S. 167.

Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbſtädt, 3ter Theil, 1808.

42) *Hydrargyrum muriaticum praecipitatum. Mercurius praecipitatus albus. Lac mercuriale. Mercurius cosmeticus.* (Weiſses Queckſilberpräcipitat.)

Nach der Vorſchrift der neuen preuſsiſchen Pharmacopoe löſe man gleiche Theile ätzendes Queckſilberſublimat und Salmiak in acht bis neun Theilen kochend heifsen deſtillirtem Waſſer auf. Nach dem Erkalten tröpfelt man ſo lange eine wäſſerichte Auflöſung des reinen

kohlenſauren Natrums zu, als noch ein weiſser Niederſchlag entſteht, es iſt hierbey Vorſicht nöthig, weil eine zu groſse Quantität des Alkali dem Niederſchlage eine gelbe Farbe ertheilt. Man muſs daher gegen das Ende nur langſam die alkaliſche Auflöſung zuſetzen, und noch beſſer iſt es, wenn man von Zeit zu Zeit eine kleine Portion der Flüſſigkeit filtrirt, und dieſer nur tropfenweiſe die natriſche Auflöſung zuſetzt, bis der Niederſchlag gelb erſcheint, aus der Menge des noch zur weiſsen Präcipitation der ganzen Flüſſigkeit nöthigen ungefähr berechnen. Sollte man indeſſen durch unvorſichtiges Zugieſsen der alkaliſchen Auflöſung einen gelblichen Niederſchlag erhalten, ſo läſst ſich dieſer dadurch verbeſſern, daſs man entweder etwas Salzſäure, oder beſſer eine Auflöſung von einigen Lothen Salmiak, hinzu gieſst, und alles wohl unter einander rührt. Die Salzſäure darf man nur tropfenweiſe unter beſtändigem Umrühren ſo lange zuſetzen, bis die gelbe Farbe verſchwunden iſt, eine gröſsere Menge löſt einen Theil des Niederſchlags wieder auf. Man ſcheidet jezt den Niederſchlag durch ein Filtrum von weiſsem Flieſspapier ab, wäſcht ihn ſo lange mit deſtillirtem Waſſer aus, bis dieſes völlig geſchmacklos abläuft, und trocknet ihn im Schatten an einem nicht zu warmen Orte, am beſten im bloſsen Luftzuge.

Das Sublimat hat die merkwürdige Eigenſchaft, mit dem Salmiak eine ſo innige Verbindung einzugehen, daſs beide Salze weder durch die Kryſtalliſation noch Sublimation geſchieden werden können. Dieſe Verbindung führt den Namen Alembroth-

falz. Sie ist im Wasser weit auflöslicher als das Sublimat selbst, und stellt eine dreyfache Verbindung aus Queckfilberoxyd, Salzsäure und Ammonium dar, in welcher die Salzsäure die Oberhand hat, doch ist letzteres nicht unbedingt nothwendig, und die Salzsäure kann auch in sehr geringem Verhältnifs vorhanden seyn, doch nimmt mit der Menge derselben zugleich die Auflösbarkeit dieser dreyfachen Verbindung ab, welche auf der untersten Stufe fast unauflösbar wird, und diefs ist eigentlich der Zustand des hier bereiteten Präcipitats. Beym Zusatze des Natrums nimmt dieses einen grofsen Theil der Salzsäure in sich auf, und die Verbindung des Queckfilberoxyds mit Ammonium und wenig Salzsäure fällt zu Boden. Wird aber das Natrum in zu grofser Quantität zugesetzt, so zersetzt es den schon entstandenen Niederschlag, indem es ihm eine zu grofse Menge Salzsäure entzieht, wobey sich zugleich ein Theil des Queckfilberoxyds mit gelber Farbe ausscheidet. Es ist nun leicht erklärbar, in wie fern ein geringer Zusatz von Salzsäure oder Salmiak die gelbe Farbe zerstören kann, letzterer hingegen geht mit demselben die dreyfache Verbindung ein, welche in dem Zustande des weifsen Präcipitats erscheint.

Man hat noch sehr viele Vorschriften zur Bereitung dieses Queckfilberpräparats, und das ist gar nicht gut, denn eine jede liefert es in einem verschiedenen Zustande, in Hinsicht auf die Quantität der damit verbundenen Salzsäure, welche, in je grösserer Menge sie vorhanden ist, den Niederschlag auch weit auflöslicher und ätzender macht. Die äl-

teſte und fehlerhafteſte Bereitungsart beſteht darin, daſs man in eine Auflöſung des Queckſilbers in Salpeterſäure entweder freye Salzſäure oder Kochſalzauflöſung gieſst. Es entſteht hier ein Niederſchlag, welcher aus Salzſäure und Queckſilberoxyd beſteht, ſehr auflöslich im Waſſer und, weil er die Salzſäure in groſser Menge enthält, auch ſehr ätzend iſt. Uebrigens iſt dieſe Bereitungsart auch nichts weniger als vortheilhaft, denn der gröſste Theil dieſes weiſsen Präcipitats bleibt in der Flüſſigkeit aufgelöſt, und kann durch Abdunſten daraus kryſtalliſirt werden. Beſonders hat man beym bloſsen Zuſatze der Salzſäure eine totale Wiederauflöſung des Niederſchlags zu fürchten, welcher nun völlig in den Zuſtand des ätzenden Sublimats übergeht, wie dieſs die Weſtrumbſche Methode, das Sublimat auf naſſem Wege zu bereiten (40.), augenſcheinlich macht.

Beſſer bereitet man ihn auf folgende Art, obgleich die zuerſt angegebene Methode mit ätzendem Sublimat vor allen andern den Vorzug verdient. Man mache eine geſättigte Auflöſung des reinen Queckſilbers in Salpeterſäure, und verdünne dieſelbe mit 8 Theilen deſtillirtem Waſſer, hierauf löſe man auf 4 Theile Queckſilber einen Theil Salmiak in deſtillirtem Waſſer auf, und vermiſche beide Auflöſungen. Man gieſst nun ſo lange eine Auflöſung eines feuerbeſtändigen kohlenſauren Alkali hinzu, als das Präcipitat weiſs fällt. Man hat ſich hier ebenfalls vor überflüſſigem Zugieſsen der alkaliſchen Auflöſung zu hüten, weil ſonſt aus den ſchon angeführten Gründen das Präcipitat gelb ausfällt. Dieſer Fehler

kann auf die ſchon angegebene Art durch Zuſatz von etwas Salzſäure oder Salmiakauflöſung verbeſſert werden. Das Präcipitat wird vollkommen ausgeſüſst, und bey gelinder Wärme im Schatten getrocknet.

Beym Zuſatz des Salmiaks zu der ſalperterſauren Queckſilberauflöſung verbindet ſich die Salpeterſäure und ein Theil des Ammoniums mit dem Queckſilberoxyd, doch bleibt dieſe Verbindung in der vorhandenen verdünnten Salpeterſäure aufgelöſt, wird aber ein Alkali hinzu geſetzt, ſo verbindet ſich dieſes nicht nur mit der Salpeterſäure, ſondern es nimmt auch einen Theil der Salzſäure in ſich auf, und das Queckſilberoxyd wird nun in Verbindung mit dem Ammonium und weniger Salzſäure als weiſses Präcipitat gefällt. Aus Fabriken ſollte der Apotheker dieſes Präparat billig gar nicht ziehen, da es, weil es in compakten Stücken nicht geliefert werden kann, weit mehr Verfälſchungen ausgeſetzt ſeyn wird, als andere Präparate. Uebrigens gehört, wie aus dem Geſagten erhellet, eine beſtimmte Vorſchrift dazu, nach welcher es immer gleichförmig erhalten werden kann; wie wenig aber kümmert dieſs den Fabrikanten, welcher nur auf Gewinnſt ſieht, und entweder die ihm geläufigſte oder wohlfeilſte Bereitungsart wählen wird. Ein gutes Queckſilberpräcipitat iſt von völlig weiſser Farbe, im Waſſer nur in ſehr geringer Menge auflöslich, und verflüchtigt ſich auf einer glühenden Kohle vollkommen; mit Alkalien gerieben wird es gelb, mit Kalkwaſſer grau, das Queckſilber iſt folglich in ihm nicht ſo ſtark oxydirt vorhanden, als im ätzenden Sublimate (40.).

Mit ätzendem Alkali oder Kalkerde gerieben, mufs sich aus demselben Ammonium entbinden, welches sich nicht nur durch den Geruch, sondern auch durch die Dämpfe, bemerkbar macht, welche entstehen, wenn man über die Reibschale eine mit concentrirter Salzsäure befeuchtete Glasröhre hält. Entbindet sich kein Ammonium, so ist diefs ein Beweis, dafs das Präparat nicht mit Zusatz von Salmiak, sondern blofs durch die Fällung der salpetersauren Queckfilberauflöfung, mittelst Kochsalz oder Salzsäure, bereitet worden ist; in diesem Falle wird es auch weit leichter im Waffer auflöslich seyn, so wie es sich denn überhaupt dem ätzenden Sublimat mehr nähert.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band. S. 250.

Handbuch der Chemie von eben demselben, 3ter Theil, §. 2461—2466.

Verbesserungen pharm. chemischer Operationen von D. J. F. A. Göttling, 1789. S. 178.

Handbuch der Apothekerkunst von J. F. Westrumb, 6te Abtheilung. S. 139.

Grundrifs der allgemeinen Experimentalchemie von D. S. F. Hermbstädt, 3ter Theil.

Grundrifs der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbstädt. 3ter Theil. 1808.

43) *Hydrargyrum nitricum. Mercurius nitrosus.* (*Liquor Hydrargyri nitrici.*) Salpetersaures Queckſilber, Queckſilberſalpeter. (Salpeterſaure Queckſilberauflöſung.)

Es iſt ſchon bey vielen bereits beſchriebenen Präparaten des Queckſilberſalpeters gedacht worden (man ſehe No. 39. 40.), und ich habe daher blofs nöthig, die verſchiedenen Zuſtände zu beſchreiben, in welchen derſelbe, nach der bey ſeiner Bereitung angewendeten gröfsern oder geringern Wärme, erſcheint. Zugleich aber will ich die verſchiedenen Bereitungsarten deſſelben noch kürzlich erwähnen. Löſt man völlig reines Queckſilber in verdünnter chemiſch-reiner Salpeterſäure, unter Vermeidung aller Erhitzung auf, wie dieſs bey der Bereitung des Hahnemanniſchen Queckſilberkalks (47.) ausführlich beſchrieben iſt, ſo entwickelt ſich nur wenig nitröſes Gas (10.), und es ſcheidet ſich ſchon während der Auflöſung ein Salz in kryſtalliniſcher Form aus, welches der ſchwer auflösliche Queckſilberſalpeter iſt. Die Kryſtalle ſind oft ſehr ausgezeichnete Rhomben mit abgeſtumpften Seitenkanten und abgeſtutzten Endſpitzen. Sie ſind im Waſſer nicht völlig auflöslich, ſondern laſſen ungefähr den fünften Theil ihres Gewichts an einem gelben Pulver zurück, welches eine Verbindung des Queckſilberoxyds mit ſehr wenig Salpeterſäure zu ſeyn ſcheint. Die nicht kryſtalliſirte Flüſſigkeit läſst ſich, ohne zerſetzt zu werden, mit ſehr vielem deſtillirten Waſſer verdünnen; ſie färbt die Haut ſchwarz. Die kohlen-

fauren Alkalien fällen daraus ein weifsgelbes Oxyd; die ätzenden hingegen fchlagen das Queckfilberoxyd mit grünlich fchwarzer Farbe nieder. Das Kalkwaffer bewirkt einen graulichfchwarzen Niederfchlag, und das Ammonium fällt den Hahnemannifchen Queckfilberniederfchlag. In diefem Salze befindet fich das Queckfilber höchft unvollkommen oxydirt, doch nimmt es fchon mehr Sauerftoff in fich auf, wenn entweder die noch nicht kryftallifirte Auflöfung bey mäfsiger Wärme evaporirt wird, oder wenn die Kryftalle felbft einer hohen Temperatur ausgefetzt werden. In beiden Fällen wird fich, wenn keine überfchüffige Salpeterfäure vorhanden ift, etwas Queckfilberoxyd ausfcheiden, denn das Queckfilber oxydirt fich in der Wärme auf Koften der mit ihm verbundenen Salpeterfäure, und es wird hierbey nicht nur ein Theil der Säure zerftört, fondern es ift auch durch die Erfahrung beftätigt, dafs die vollkommenen Metalloxyde weit mehr Säure zur Sättigung erfordern, als die unvollkommenen; da nun hier durch die vollkommenere Oxydation des Queckfilbers das Verhältnifs der Säure fo gar verringert wird, fo mufs fich natürlich ein Theil des vollkommenen Queckfilberoxyds ausfcheiden. Diefer kalt bereitete Queckfilberfalpeter wird hauptfächlich zum innerlichen Gebrauch verwendet, und es ift daher bey feiner Bereitung befonders auf die Vermeidung aller äufsern Wärme zu fehen. Man erhält zwar auf die fogleich zu befchreibende Art ebenfalls ein unvollkommen oxydirtes falpeterfaures Queckfilber, welches jedoch auf einer etwas höhern Stufe der Oxy-

dation ſteht; es iſt daher der Wahl des Arztes und nicht der Willkür des Apothekers überlaſſen, ob die Auflöſung bey mäſsiger Wärme oder in der Kälte geſchehen ſoll.

Da der Queckſilberſalpeter mehrentheils in flüſſiger Geſtalt gegeben wird, ſo gibt die neue preuſsiſche Pharmacopoe eine Vorſchrift zu dieſer Auflöſung, welche immer von gleicher Concentration ſeyn muſs, ſie führt den Namen *Liquor Hydrargyri nitrici.* Ein Theil gereinigtes Queckſilber wird mit einem Theil ſtarker völlig reiner Salpeterſäure, welche vorher mit gleichem Gewicht deſtillirtem Waſſer verdünnt worden iſt, übergoſſen, und die Auflöſung durch mäſsige Wärme unterſtützt. Das Verhältniſs des Queckſilbers zur Säure muſs wegen der veränderlichen Concentration der letztern überhaupt ſo genommen werden, daſs jederzeit ein Antheil Queckſilber unaufgelöſt zurück bleibt. Nach vollendeter Auflöſung gieſst man die Flüſſigkeit von dem noch übrigen laufenden Queckſilber ab, trocknet dieſes und wiegt es genau, wodurch die Menge des in der Auflöſung enthaltenen Queckſilbers genau beſtimmt werden kann. Man verdünnt nun die Auflöſung mit ſo viel deſtillirtem Waſſer, bis ſie gerade vier Mal ſo viel wiegt, als ſie metalliſches Queckſilber aufgelöſt enthält. Hierdurch erhält man ein immer gleiches Verhältniſs, die Salpeterſäure mag concentrirt, oder ſchwach angewendet worden ſeyn.

Es iſt ſehr nothwendig, zu dieſer Auflöſung des Queckſilbers die reinſte Säure anzuwenden; denn ſollte dieſe Salz- oder Schwefelſäure enthalten, ſo

entſteht im erſten Falle ätzendes Sublimat (40.), im zweyten ſchwefelſaures Queckſilberoxyd (51.), welche beide weit ätzender als das ſalpeterſaure Queckſilber wirken, und daher ſehr nachtheilig werden können. Auch darf zur Verdünnung der Auflöſung kein Brunnenwaſſer genommen werden, denn dieſes enthält jederzeit Kochſalz, oft auch Gyps (ſchwefelſaure Kalkerde). Im erſten Falle wird ſich daher ebenfalls ätzendes Sublimat, und bey der Gegenwart der ſchwefelſauren Kalkerde das ſchwefelſaure Queckſilberoxyd durch eine doppelte Wahlverwandtſchaft erzeugen.

Wenn man die Auflöſung des Queckſilbers ſo veranſtaltet, daſs noch ein Theil Queckſilber unaufgelöſt zurück bleibt, und wenn man die Auflöſung auch durch Kochhitze unterſtützt, ſo wird das Queckſilber nie vollkommen oxydirt werden *), denn das noch rückſtändige metalliſche Queckſilber entzieht dem bereits aufgelöſten einen Theil ſeines Sauerſtoffs, und beide gehen in den Zuſtand der unvollkommenen Oxydation über, doch iſt der Grad dieſer Oxydation höher, als bey der Auflöſung des Queckſilbers in der Kälte, dieſs beweiſt ſchon die leichtere Auflösbarkeit dieſes Queckſilberſalpeters mit Waſſer.

Eine vollkommene Oxydation des Queckſilbers kann man aber bewirken, wenn man auf eine beliebige Quantität reines Queckſilber ſo viel Salpeterſäure gieſst, als zur vollkommenen Auflöſung erfordert wird, und dieſe Auflöſung durch Wärme unterſtützt.

*) Man ſehe die Bereitung des verſüſsten Queckſilberſublimats nach Scheelens Vorſchrift No. 41.

Hier ist nun Salpetersäure genug vorhanden; um dem Queckſilber den höchſten Grad der Oxydation zu ertheilen, und das entſtandene vollkommene Queckſilberoxyd aufgelöſt zu erhalten. Es entwickelt ſich bey dieſer Auflöſung eine weit gröſsere Menge Salpetergas (10.) als im erſtern Falle, und die erhaltene Auflöſung unterſcheidet ſich überhaupt von der kalt und mit überflüſſigem Queckſilber bereiteten ſehr auffallend. Sie läſst bey der Verdünnung mit Waſſer eine beträchtliche Menge Queckſilberoxyd fallen. Sie iſt zwar auch kryſtalliſirbar, aber die Kryſtalle ſind nadelförmig oder ſpieſsicht, bey der Auflöſung im Waſſer werden ſie ebenfalls zum Theil zerſetzt. Dieſe heiſs bereitete Auflöſung färbt die Haut nicht ſchwarz, ſondern dunkel purpurroth. Die Alkalien und das Kalkwaſſer fällen daraus das Queckſilberoxyd mit rothgelber Farbe, welches ſeine ſtarke Oxydation beweiſet. Die Auflöſung iſt weit ätzender und freſſender, als die kalt bereitete, und darf daher ja nicht für jene ſubſtituirt werden.

Die Güte des Queckſilberſalpeters und deſſen Auflöſung iſt relativ, je nach dem man denſelben heiſs oder kalt bereitet verlangt. Die bereits angegebenen Eigenſchaften zeigen hinlänglich, wie man ihn in dieſer Hinſicht zu prüfen hat. Will man aber erfahren, ob bey der Auflöſung völlig reine oder Salz- und Schwefelſäure haltende Salpeterſäure angewendet worden, ſo wie auch, ob die Auflöſung mit deſtillirtem oder Brunnenwaſſer verdünnt iſt, ſo kann man die Gegenwart der Salzſäure durch etwas in die Auflöſung getröpfelte Silberauflöſung (25.) er-

fahren. Das Silber wird ſich mit der Salzſäure verbinden, und einen ſchwer auflöslichen Niederſchlag bewirken. Die Gegenwart der Schwefelſäure kann durch Barytauflöſung (26.) gefunden werden, welche ebenfalls einen ſchwer auflöslichen Niederſchlag bewirkt.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800. 2ten Th. 2ter Bd. S. 238.

Deſſen Handbuch der Chemie, 1795, 3ter Theil, §. 2441 bis 2455.

Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie, von Hermbſtädt. 3ter Theil. 1808.

44) *Hydrargyrum oxydatum rubrum*, *Mercurius calcinatus per ſe*, *Mercurius praecipitatus per ſe*. (Für ſich verkalktes Queckſilber.)

Dieſes für die Chemie äuſserſt wichtige Präparat, welches Lavoiſiers Theorie von der Verbrennung der Körper unumſtöſslich beſtätigt, iſt zwar in den Apotheken eingeführt, jedoch wird daſſelbe gröſsten Theils wegen ſeiner koſtbaren Bereitung durch den *Mercurius praecipitatus ruber* (43.) erſetzt, von welchem es, wenn daſſelbe völlig rein iſt, in Hinſicht ſeiner chemiſchen Beſtandtheile und des Verhältniſſes derſelben gar nicht verſchieden iſt. Seine Bereitung iſt folgende.

Einige Pfunde reines Queckſilber werden in einen 6 bis 8 Pfund Waſſer haltenden Kolben gebracht, in welchen eine 4 Fuſs lange, $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Zoll weite, gläſerne Röhre eingekittet iſt, welche, um das Einfallen von Staub in den Kolben zu verhindern, oben et-

was gekrümmt seyn kann. Dieser Apparat wird mehrere Monathe lang einer anhaltenden Hitze ausgesetzt, welche ziemlich den Kochpunkt des Queckfilbers (600° Fahrenheit) erreicht. Das Queckfilber verwandelt sich in Dämpfe, welche aber, ihrer Schwere wegen, sich nicht verflüchtigen, sondern in dem oberen kühleren Theile der Röhre ihre Elasticität verlieren, und als laufendes Queckfilber zurück in den Kolben fallen. Die durch die gekrümmte Röhre eindringende Luft setzt ihren Sauerstoff an das durch die Hitze in Dampf verwandelte und äusserst fein zertheilte Queckfilber ab, wodurch ein vollkommenes rothes, einer höhern Oxydation nicht mehr fähiges, Queckfilberoxyd entsteht, von welchem man nach Verlauf einiger Monathe dritthalb bis drey Unzen erhält. Vortheilhaft ist es, wenn man, nachdem sich eine Quantität, zum Beyspiel ein Loth, von dem Oxyd erzeugt hat, den Apparat abkühlen läfst, aus einander nimmt, das rothe Oxyd von dem noch laufenden Queckfilber absondert, und lieber die Arbeit von neuem anfängt, ehe man Gefahr läuft (wie nachher gezeigt werden soll), durch eine etwas unvorsichtig erhöhte Hitze, alles rothe Queckfilberoxyd wieder in laufendes Queckfilber zu verwandeln, und alle mühevolle Arbeit umsonst gehabt zu haben. *)

*) Im Jahre 1792, wo der Streit, wegen des Lavoisierschen Systems am heftigsten war, habe ich mehrere Pfunde rothes Queckfilberoxyd bereitet, und kann daher am besten von den Erfolgen sprechen, mit welchen jene Operation begleitet ist. Am besten fand ich es immer, mich flacher so genannter Setzkolben dazu zu bedienen, deren Bodendurchmesser 6 bis 8 Zoll betrug. Das Queckfilber be-

Das Oxyd ſchwimmt theils auf der Oberfläche des Queckſilbers, theils ſetzt es ſich, indem es aus den, den obern Raum des Kolbens anfüllenden, Queckſilberdämpfen erzeugt wird, an die Seitenwände des Kolbens ab, wodurch Beaume verleitet wurde, daſſelbe für ſublimirbar zu halten. Das abgeſonderte Oxyd, welchem noch kleine metalliſche Queckſilberkügelchen beygemengt ſind, kann durch ſehr mäſsiges Glühen in einem gläſernen oder porzellanenen Geſchirr von dieſen befreyt werden, indem das Queckſilber ſich verflüchtiget. Doch iſt hierbey die gröſste Behutſamkeit zu empfehlen, da bey der geringſten überflüſſigen Hitze das Oxyd ſelbſt wieder in laufendes Queckſilber verwandelt und verflüchtigt wird. Am beſten thut man, daſſelbe neben dem Kolben, in welchem es bereitet wird, ins Sandbad zu ſetzen, wobey die im Kolben zu einer gewiſſen Höhe aufſteigenden Queckſilberdämpfe, nach welchen ſich die Hitze durch die Erfahrung beurtheilen läſst, gleichſam als Thermometer dienen können. **)

deckte den Boden derſelben 3 bis 4 Zoll hoch; und die Halsöffnung des Kolbens, war mit einer 3 Fuſs langen und 6 Linien weiten, oben heberförmig gekrümmten, offenen Glasröhre verſehen, und der Luft unbehindert Zu- und Austritt zu geben. Ich habe oftmals 6 bis 8 Pfund Queckſilber mit einem Mal bearbeitet, und immer gefunden, daſs die Oxydation ſchneller von Statten gehet, wenn die Bildung des Oxyds ihren Anfang genommen hat. Wenn man 6 Pfund Queckſilber bearbeitet, ſo kann man immer die Erzeugung von einem Pfund Oxyd abwarten, ohne befürchten zu dürfen, daſs ſolches ſich wieder reduziren ſollte. *H.*

**) Die Abſonderung des reguliniſchen Queckſilbers von dem gebildeten Oxyd verrichte ich am liebſten in einer lang-

Die Urſache, warum ſich bey dieſer Arbeit das Queckſilber vollkommen oxydirt, und nicht wie bey der Bereitung des *Hydrargyri alcaliſati* (36.) bloſs unvollkommenes Oxyd bleibt, da beide doch nur durch die Einwirkung des Sauerſtoffs aus der atmoſphäriſchen Luft auf das metalliſche Queckſilber erzeugt werden, iſt die hierbey angewendete Hitze. Faſt alle zeigen bey erhöheter Temperatur ein gröſseres Beſtreben, ſich mit dem Sauerſtoff aus der Luft und in gröſserem Verhältniſs zu verbinden, als bey niederer, und ſo iſt auch das Queckſilber fähig, bey der ſchon beſtimmten Temperatur eine weit gröſsere Menge Sauerſtoff in ſich aufzunehmen, als bey niederer.

Es verbindet ſich bey dieſer Operation in beiden Fällen der Sauerſtoff der atmoſphäriſchen Luft mit dem Queckſilber, wodurch bey niederer Temperatur unvollkommenes, bey erhöheter aber vollkommenes Queckſilberoxyd entſteht, Licht und Wärme werden aus dem Sauerſtoffgas frey, ſind aber wegen der äuſserſt langſamen Zerſetzung deſſelben für uns unbemerkbar, deſſen ungeachtet iſt dieſe Operation, ſo wie jede Oxydation irgend eines Metalls, eine wahre Verbrennung, ob wir gleich bey den wenig-

hälſigen Retorte, deren Hals in einer Mittelflaſche luftdicht befeſtigt iſt, aus deren zweyter Oeffnung ein Gasentbindungsrohr ausgehet. Ich deſtillire nun das Ganze aus einem mit Sand gefülleten Schmelztiegel, wobey das reguliniſche Queckſilber in Dämpfen entweicht. Ich beendige hingegen die Operation, wenn die Entwickelung von Sauerſtoffgas zu beginnen anfängt. *H.*

nigſten, wie z. B. bey dem Zink, eine wahre Flamme bemerken.

Das Queckſilber iſt zwar fähig, ſich bey hoher Temperatur mit dem Sauerſtoffe zu verbinden, wird aber die zur Oxydation deſſelben erforderliche Hitze noch mehr erhöht, ſo findet der umgekehrte Fall Statt. Der Sauerſtoff des Queckſilbers verbindet ſich nämlich mit dem überwiegenden und die Verwandtſchaft deſſelben zum Queckſilber aufhebenden Wärmeſtoff zu Sauerſtoffgas, und das Queckſilber wird metalliſch verflüchtiget. Das auf dieſem Wege erhaltene Sauerſtoffgas iſt mehrentheils ſehr rein. Hieraus wird klar, warum man ſich bey der Bereitung des rothen Queckſilberoxyds vor übermäſsiger Hitze zu hüten hat.

Das auf dieſe Art bereitete rothe Queckſilberoxyd unterſcheidet ſich von dem *Merc: praec. ruber* (45.) durch ſeine etwas dunkelrothe Farbe, welche aber nach dem Feinreiben kaum mehr bemerkbar iſt. (Auch erſcheint daſſelbe in einzelnen Kryſtallen, die ſtrahlig ſind, wogegen das durch Salpeterſäure bereitete rothe Queckſilberoxyd blättrige Kryſtalle beſitzt. *H.*)

Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 3ter Theil, §. 2411—2417.

Pharmacologie von eben demſelben, 2ten Theils 2ter Band, S. 233.

Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbſtädt. 3ter Theil. 1808.

45) *Hydrargyrum oxydatum rubrum per acidum nitricum*, *Mercurius praecipitatus ruber*, *Mercurius corrosivus ruber.* (Rothes Queckſilberpräcipitat.)

Eine beliebige Quantität gereinigtes Queckſilber (39.) wird in einem gläſernen Kolben mit reiner Salperſäure übergoſſen, die Auflöſung ſo lange durch Wärme unterſtützt, bis keine rothen Dämpfe mehr bemerkbar ſind, und im Falle alles Queckſilber aufgelöſt worden wäre, von neuem hinzu geſetztes die Erſcheinungen der rothen Dämpfe und der Gasentwickelung nicht mehr bewirkt. Die Auflöſung wird jetzt von dem noch unaufgelöſten Queckſilber abgegoſſen, in eine Retorte gebracht, an welche eine Vorlage leicht angelegt wird, und die Deſtillation bis zur Trockne der in der Retorte rückſtändigen weiſsgelben Maſſe fortgeſetzt. Jetzt wird das Feuer allmählich bis zum ſchwachen Rothglühen der Retorte verſtärkt. Der Hals der Retorte erfüllt ſich mit dunkelrothen Dämpfen, die Maſſe nimmt allmählich eine ſchwarzrothe Farbe an, und im Halſe der Retorte zeigt ſich ein erſt grauer, allmählich ins Ziegelroth übergehender, Anflug. Die ziegelrothe Farbe des Anflugs, die Abnahme der rothen Dämpfe, welche endlich ganz verſchwinden, und drittens die Entwickelung von Sauerſtoffgas, welches dadurch entdeckt wird, daſs ein in den Retortenhals gebrachter glimmender Holzſpan ſich ſchnell mit lebhafter Flamme entzündet, ſind die ſicherſten Zeichen, daſs die Arbeit vollendet iſt.

Ein länger fortgeſetztes Glühen würde, wie oben (44.), das erhaltene rothe Queckſilberoxyd zum Theil und endlich ganz wieder in laufendes Queckſilber verwandeln. Die Arbeit muſs daher ſogleich unterbrochen, und die Retorte aus dem Sande genommen werden. So lange die Retorte noch heiſs iſt, erſcheint das entſtandene Queckſilberoxyd mit dunkelſchwarzrother Farbe, welche aber in kurzer Zeit verſchwindet, indem das Präparat eine ſchöne hochrothe Farbe annimmt. Das erhaltene rothe Queckſilberoxyd iſt vor der Einwirkung des Tageslichts zu verwahren, durch welches es nach und nach ſeine hochrothe Farbe verliert, welche in ein ſchmutziges Grauroth übergeht.

Dieſe Operation iſt von der Bereitung des *Merc. calc. per ſe* (44.) in chemiſcher Hinſicht wenig, und die Präparate ſelbſt wohl gar nicht verſchieden. *) Nur daſs bey dieſer Arbeit der Sauerſtoff, welcher zur Oxydation des Queckſilbers erforderlich iſt, nicht aus der atmoſphäriſchen Luft, ſondern aus der Salpeterſäure, abgeſchieden und an das Queckſilber abgeſetzt wird. Das Queckſilber hat nämlich eine groſse Verwandtſchaft zum Sauerſtoff, es entzieht daher der Salpeterſäure einen Theil deſſelben, und oxydirt ſich; die ihres Sauerſtoffs zum Theil beraub-

*) Der ganze Unterſchied zwiſchen dem für ſich oxydirten Queckſilber und dem, welches durch Salpeterſäure oxydirt worden iſt, ſcheint bloſs in den ſchon angegebenen Kennzeichen zu beſtehen. Ich habe es mehrmals verſucht, beide vergleichungsweiſe zu entoxydiren, habe das quantitative Verhältniſs des Sauerſtoffgaſes in ſelbigen aber allemal völlig gleich gefunden. *H.*

te Salpeterfäure erfcheint nun als Salpetergas. Das oxydirte Queckfilber löft fich in der überfchüffigen, durch das metallifche Queckfilber nicht zerfetzten, Salpeterfäure auf, wodurch falpeterfaures Queckfilber entfteht. Die bey diefer Arbeit fich häufig zeigenden rothen Dämpfe rühren von dem unter Aufbraufen entweichenden Salpetergas her. Diefes ift zwar farbenlos, wie alle Gasarten, aber fein Beftreben, fich mit einer hinreichenden Menge Sauerftoff wieder zu Salpeterfäure zu verbinden, ift fo grofs, dafs es bey Berührung mit der atmofphärifchen Luft den Sauerftoff aus derfelben in fich nimmt, wodurch unvollkommene Salpeterfäure entfteht, welche nun die rothen Dämpfe bildet. Nach dem Abrauchen bleibt in der Retorte das falpeterfaure Queckfilber zurück. Diefes wird nun durch die Glühehitze zerfetzt. Das noch nicht vollkommen oxydirte Queckfilberoxyd raubt der mit ihm verbundenen Salpeterfäure noch einen Antheil ihres Sauerftoffs, und oxydirt fich vollkommen; die Säure entweicht als unvollkommene Salpeterfäure, und bildet die rothen Dämpfe. Zeigen diefe fich nicht mehr, fo ift diefs ein Beweis, dafs alle Säure abgefchieden, folglich die Arbeit zu beendigen ift. Das auf diefe Dämpfe folgende Sauerftoffgas wird fchon durch eine angehende Zerfetzung des rothen Queckfilberoxyds erzeugt, deffen Sauerftoff bey diefer Temperatur zum Wärmeftoff eine gröfsere Verwandtfchaft zeigt, und mit demfelben als Sauerftoffgas entweicht, wobey das Queckfilber wieder reducirt wird. Diefs ift alfo der höchfte Zeitpunkt, wo die Arbeit fogleich

unterbrochen werden mufs; doch ift es auch nicht rathfam, dieſelbe eher zu beendigen.

Einige behaupten, dieſes Präparat unterſcheide ſich von dem *Merc. calc. per ſe* in ſo fern, als es noch etwas Salpeterſäure enthalte. Dieſs hier zu entſcheiden, liegt mir nicht ob. Ich bezweifele aber die Möglichkeit nicht, daſs der *Mercurius praec. ruber*, bey mehr oder weniger anhaltendem Glühen, etwas und auch gar keine Salpeterſäure enthalten kann. Van Mons behandelte rothes Queckſilberoxyd mit Kali und erhielt Salpeter. Mir iſt dieſer Verſuch nicht gelungen. Vielleicht enthielt ſein Queckſilberoxyd noch etwas unzerſetzte Salpeterſäure.

Van Mons *) ſchlägt eine vortheilhaftere Bereitungsart dieſes Präparats vor, welche darin beſteht, daſs er gleich Anfangs in einer Retorte drey Theile gereinigtes Queckſilber mit zwey Theilen Scheidewaſſer übergieſst, mäſsiges Feuer gibt, alles flüſſige abſtrahirt, und endlich den Rückſtand in der Retorte auf die ſchon beſchriebene Art behandelt. Der Vortheil dieſer Methode beſteht darin, daſs durch eine geringere Menge Salpeterſäure eine gröſsere Menge Queckſilber oxydirt werden kann, indem das entſtandene ſalpeterſaure Queckſilber in der Glühehitze ſeine Säure an das noch nicht oxydirte metalliſche Queckſilber abſetzt, wodurch dieſes ebenfalls in den Zuſtand des rothen Oxyds verſetzt wird. Da hierbey alle Säure zur Oxydation des Metalls

*) Allgemeines Journal der Chemie von D. A. N. Scheerer, 2ten Bandes 12tes Heft, S. 742.

consumirt wird, so kann keine unvollkommene Salpetersäure, sondern blos Salpetergas, entweichen. Die rothen Dämpfe aber werden sich deshalb doch zeigen, da, wie schon oben bemerkt ist, das Salpetergas bey Berührung der atmosphärischen Luft in unvollkommene Salpetersäure verwandelt wird. Da die Salpetersäure verschiedene Grade der Concentration haben kann, und hierdurch die Menge des anzuwendenden Queckfilbers sich nicht gleich bleiben dürfte, so würde ich lieber vorschlagen, eine heifs bereitete salpetersaure Queckfilberauflösung bis zur Trockne zu evaporiren, die trockene Salzmasse mit $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ Theil metallischen Queckfilber (das Verhältnifs müfste durch Versuche im Kleinen gefunden werden), bis zur genauen Vereinigung beider, in einem gläsernen oder steinernen Mörser zusammen zu reiben, und nun diese Masse wie gewöhnlich in der Glühehitze zu behandeln. Den Versuch habe ich zwar noch nicht gemacht, finde aber keinen Grund, das Gelingen desselben zu bezweifeln. Es würde dabey ebenfalls eine grofse Menge Salpetersäure erspart werden.

Dieses Präparat wird im Grofsen fabrikmäfsig bereitet. Das Holländische ist allen andern in so fern vorzuziehen, als es eine schöne hochrothe Farbe hat, und mehrentheils ziemlich rein ist. Die Holländer erhalten das Queckfilber aus der ersten Hand, wobey man vor Verunreinigung desselben mit Bley und Wifsmuth sicher ist; sie wenden ziemlich reine Salpetersäure an, und betreiben die Arbeit durch gleichförmiges Torffeuer. Verfälschungen

mit dieſem Präparat können nur durch Minium oder Zinnober geſchehen, der gröbſte Betrug durch Ziegelmehl iſt kaum denkbar. Erſteres findet man durch Zuſammenreiben mit etwas Colophonium und durch Ausglühen, wobey das Queckſilber ſich verflüchtigt, bey Statt findender Verfälſchung aber ein Bleykorn zurück bleibt. Letztere beide können durch Uebergieſsen eines kleinen Theils des Kalks mit Salpeterſäure gefunden werden. Der Queckſilberkalk löſt ſich darin auf. Zinnober oder Ziegelmehl würden aber unaufgelöſt zurück bleiben, auch das Minium löſt ſich, nach den Erfahrungen des ſeligen Scheele und des Herrn Aſſ. Roſe, nicht vollkommen in Salpeterſäure auf, und könnte auch dadurch entdeckt werden.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band. S. 254.

Apothekerlexicon von D. S. Hahnemann, 2ten Theils 2te Abtheil. S. 9.

Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie etc. von D. S. F. Hermbſtädt, 3ter Theil. 1808.

46) *Hydrargyrum oxydulatum nigrum, Aethiops mercurii per ſe, Mercurius oxydulatus niger.* (Oxydulirtes Queckſilber.)

Eine beliebige Menge gereinigtes Queckſilber ſchüttet man in eine mit Sauerſtoffgas *) gefüllte

*) Da die Bereitung des Sauerſtoffgaſes vielleicht nicht jedem meiner Leſer bekannt ſeyn könnte, ſo finde ich es nicht für überflüſſig, dieſelbe hier beyzufügen.

Quartbouteille, ſtopft dieſe feſt zu, und ſchüttelt das darin befindliche Queckſilber anhaltend um. Es

Eine willkürliche Menge, etwa 1 Pfund gepülverten Braunſteins, wird in eine irdene, oder gläſerne, mit einem Gemenge von zwey Theilen Bolus, einem Theil weiſsen Sand und einem halben Theil Silberglätte, beſchlagene Retorte gebracht. An die Mündung der Retorte wird eine gläſerne oder blecherne Röhre luftdicht eingekittet, welche ſo gekrümmt iſt, daſs die Mündung derſelben unter Waſſer geleitet, und auf dieſe Mündung eine Bouteille geſtülpt werden kann. Die Retorte wird, wenn der Beſchlag derſelben getrocknet iſt, in einen Windofen ins freye Feuer gebracht, und im Anfange nur ſehr langſam, am Ende aber bis zum ſtarken Rothglühen derſelben gefeuert. Schon bey geringer Erhitzung der Retorte treten aus der unter Waſſer geleiteten gekrümmten Röhre Luftblaſen hervor, welche aber noch nicht aufgefangen werden dürfen, weil dieſs bloſs die in der Geräthſchaft enthaltene, durch die Hitze ausgetriebene atmoſphäriſche Luft iſt. Nach und nach bey anfangendem Glühen der Retorte folgen die Luftblaſen ſchneller auf einander. Ob dieſs ſchon Sauerſtoffgas ſey, erfährt man dadurch, daſs man eine kleine Portion davon auffängt, und einen glimmenden Holzſpan in dieſelbe eintaucht. Iſt es ſchon Sauerſtoffgas, ſo wird ſich der nur glimmende Holzſpan von ſelbſt darin entzünden, und mit lebhafter Flamme verbrennen. Jetzt bringt man auf die Mündung der unter Waſſer geleiteten Röhre völlig mit Waſſer gefüllte Bouteillen. Das Gas wird in dem Waſſer in die Höhe ſteigen, und daſſelbe aus der Bouteille treiben, ſo daſs endlich die Flaſche bloſs mit Luft angefüllt iſt. Man ſtopft die Bouteille noch unter dem Waſſer ſehr feſt zu, damit, wenn ſie unter dem Waſſer hervor gebracht wird, keine atmoſphäriſche Luft in dieſelbe eindringen, und das Sauerſtoffgas verunreinigen kann, und hebt ſie zum fernern Gebrauch auf.

Ein Pfund Braunſtein liefert ungefähr 16 bis 18 Bouteillen Sauerſtoffgas. Der Braunſtein, oder das Magneſiumoxyd, iſt das völlig mit Sauerſtoff geſättigte Braunſteinmetall. In der Glühehitze verbindet ſich ein Theil ſeines Sauerſtoffs mit dem Wärme- und Lichtſtoffe

ist vortheilhaft, die Bouteille von Zeit zu Zeit zu öffnen, um den entstandenen luftleeren Raum durch die eindringende äussere Luft auszufüllen. Durch anhaltendes Schütteln verwandelt sich ein Theil des Queckfilbers in ein schwarzes Pulver, welches das durch diese Arbeit bezweckte Produkt ist. Ist das Schütteln ungefähr eine Stunde lang fortgesetzt, so giefst man das noch laufende metallische Queckfilber in eine frische Bouteille mit Sauerstoffgas, welche man nach einer Stunde wieder mit einer neuen vertauscht, und continuirt mit der Arbeit so lange, bis man eine hinlängliche Menge des schwarzen Pulvers erhalten hat. Dieses Pulver wird nun mit destillirtem Wasser aus allen gebrauchten Bouteillen zusammen gespült, auf das Filtrum gebracht, bey sehr gelinder Wärme an einem schattigen Orte getrocknet, und in einem gut verschlossenen Glase aufbewahrt. Das Queckfilber oxydirt sich, wie schon oben bey dem *Merc. alcalisat.* (36.) bemerkt worden ist, an der freyen Luft ohne alle angebrachte Wärme. Sucht man nun diese Oxydation dadurch zu befördern, dafs man der Luft durch Schütteln des Queckfilbers eine gröfsere und oft veränderte Oberfläche darbietet, so geht die Oxydation weit schneller vor sich, und es entsteht unvollkommenes Queckfilberoxyd. Da aber die atmosphärische Luft nur höchstens 21 bis

zu Sauerstoffgas, doch bleibt noch ein grofser Theil Sauerstoff mit dem Metall verbunden, und ist ohne Reductionsmittel durch die stärkste Glühehitze nicht davon zu scheiden. Der Rückstand in der Retorte ist also unvollkommenes Magnesiumoxyd.

22 pro Cent Sauerſtoffgas enthält, und das übrige Stickſtoffgas iſt, welches zur Oxydation nichts beytragen kann, ſo wird man weit ſchneller zum Zweck kommen, wenn man, ſtatt der atmoſphäriſchen Luft, die reine Sauerſtoffluft anwendet, in welcher ſich das Queckſilber weit ſchneller und in gröſserer Menge oxydirt, als in jener.

Dieſes Präparat iſt zwar für jetzt noch nicht officinell, da aber zu erwarten iſt, daſs nach Hermbſtädts Vorſchlage vielleicht einige Aerzte, bey der Bereitung des *merc. alcaliſ. ſacharat. gummoſi Plenckii*, lieber gleich die Verbindung eines unvollkommenen Quekſilberoxyds mit verſchiedenen Subſtanzen zu haben wünſchen, als ſich auf die unſichere unvollſtändige Oxydation des Queckſilbers durchs Reiben mit jenen Subſtanzen zu verlaſſen, ſo ſcheint mir, daſs die Vorſchrift zur Bereitung eines reinen unvollkommenen Queckſilberoxyds, welches von allen fremden Beymiſchungen, die bey dem *Merc. ſolub. cinerii Blackii* und *Saunderi* Statt finden (37. 38. 47.), frey iſt, hier nicht am unrechten Orte ſtehen werde.

Das Oxyd zeigt einigen Geruch und Geſchmack, iſt in vegetabiliſchen und mineraliſchen Säuren auflösbar, und reducirt ſich, ſo wie alle unvollkommene ſchwarze Queckſilberoxyde, ſchon durch ein gelindes Reiben zwiſchen den Fingern.

Er darf keine metalliſchen Queckſilbertheilchen enthalten. Sollte es der Fall ſeyn, ſo kann dieſes dadurch verbeſſert werden, daſs daſſelbe von neuem in einer Bouteille mit Sauerſtoffgas oder atmoſphä-

rischer Luft so lange geschüttelt wird, bis alles metallische Queckſilber verſchwunden, und auch durch die Lupe nicht mehr erkennbar iſt. *)

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ter Theil 2ter Band. S. 222.

47) *Hydrargyrum oxydulatum nigrum Ph. Boruſs. ſeu Hahnemanni, Mercurius ſolubilis Hahnemanni, Turpetum nigrum. Mercurius praecipitatus niger.* (Hahnemanns auflösliches Queckſilber.)

Die Vorſchriften zur Bereitung dieſes Präparats ſind ſehr verſchieden, obgleich die nach dieſen Vorſchriften erhaltenen Produkte nicht weſentlich von einander verſchieden ſind.

Die umſtändlichſte mit vielen entbehrlichen Weitläuftigkeiten verknüpfte Bereitungsart gibt der Erfinder dieſes berühmten Arzeneymittels, Herr Dr. Hahnemann, ſelbſt an. (Man ſehe deſſen Ueberſetzung von Monro's chemiſch-pharmac. Arzeneymittellehre, deſsgleichen deſſen Apothekerlexicon.) Der Verfaſſer ſcheint durch dieſe umſtändliche Vorſchrift die Bereitung dieſes Mittels auch dem bloſs empiriſchen Apotheker möglich machen zu wollen. Ich wähle hier als die bequemſte und rationellſte Vorſchrift, zur Bereitung dieſes Mittels, die Vorſchrift des Herrn Aſſeſſors Roſe, **) wo-

*) Jenes für ſich bereitete ſchwarze Queckſilberoxyd iſt ſeiner Grundmiſchung nach vom nachfolgenden weſentlich nicht verſchieden, und kann daher völlig als pharmaceutiſches Präparat entbehrt werden. *H.*

**) Man ſehe Grens Pharmacologie,

bey nicht füglich beträchtliche Fehler vorfallen können, wenn anders die Vorfchrift wörtlich befolgt wird.

In eine beliebige Menge reiner von Schwefel- und Salzfäure durch die gewöhnlichen Mittel völlig befreyter ftarker Salpeterfäure, welche vorher mit gleichen Theilen deftillirten Waffer verdünnt worden ift, trägt man lothweife fo lange reines deftillirtes Quekfilber, bis fich in der gewöhnlichen Temperatur, ohne alle äufsere angebrachte Wärme, nichts mehr auflöfen will, und keine Luftblafen mehr von dem noch unaufgelöften Queckfilber auffteigen.

Der Sicherheit wegen mufs in der vollendeten Auflöfung jederzeit noch unaufgelöftes Queckfilber vorhanden feyn, um von der völligen Sättigung der Salpeterfäure überzeugt zu feyn. (Um von der Auflöfung alle äufsere Wärme abzuhalten, handelt man nicht unzweckmäfsig, das Glas, worin die Auflöfung gefchieht, in kaltes Waffer zu fetzen.) Die Auflöfung erfordert mehrere Tage. Auf dem Boden des Glafes zeigen fich fchon während der Auflöfung die fchwer auflöslichen Kryftalle des falpeterfauren oxydulirten Queckfilbers.

Man gieft nach vollendeter Auflöfung die Flüffigkeit nebft dem noch laufenden unaufgelöften Queckfilber von den Kryftallen rein ab, fpült diefen mehrere Male mit deftillirtem Waffer ab, trocknet fie zwifchen Löfchpapier, reibt fie in einem gläfernen Mörfer zu Pulver, und übergiefst fie mit dem zehnfachen Gewicht deftillirten Waffer, worin fie fich

bey öfterm Umrühren bis auf den fünften Theil auflöſen. Der abgegoſſenen und filtrirten Auflöſung ſetzt man nun ſo lange *Liquor ammonii cauſtici* (61.) zu, als ein ſchwarzer Niederſchlag erfolgt. Fährt man mit dem Zugieſsen des Ammoniums länger fort, ſo entſteht ein weiſser Niederſchlag, welcher dem Präparat, ſtatt der ſchwarzen, eine graue Farbe ertheilt. Jetzt wird der Niederſchlag durch ein Filtrum abgeſchieden, mit kochendem deſtillirten Waſſer ausgeſüſst, bey mäſsiger Wärme getrocknet, und in gut verſchloſſenen Gläſern aufbewahrt. Es iſt zwar nicht nothwendig, mehr Ammonium bey der Fällung zuzuſetzen, als daſſelbe nach einem ſchwarzen Niederſchlage hervor bringt, doch darf die Fällung auch nicht zu früh unterbrochen werden, indem ſonſt dem *mercurio ſolub.* ein Beſtandtheil abgeht, von welchem ſogleich weitläuftiger gehandelt werden ſoll, und deſſen Gegenwart dieſes Präparat charakteriſirt, ſo wie auch durch zu wenig hinzu geſetztes Ammonium das Queckſilber in einem zu vollkommen oxydirten Zuſtande bleibt.

Die kalt bereitete ſalpeterſaure Queckſilberauflöſung enthält das Queckſilber nur in ſehr unvollkommen oxydirtem Zuſtande, jedoch iſt das Queckſilber in derſelben immer noch vollkommener oxydirt, als es ſich in dem Hahnemanniſchen Queckſilber ſelbſt befindet. Es iſt nämlich eine dreyfache Verbindung von Queckſilberoxyd, Salpeterſäure und Ammonium möglich, welche jederzeit bey Bereitung dieſes Präparats mit ins Spiel kommt. Setzt man der Queckſilberauflöſung Ammonium zu, ſo entſteht

ſalpeterſaures Ammonium, und das Queckſilberoxyd wird ausgeſchieden. Hat ſich nun in der Auflöſung eine beſtimmte Menge ſalpeterſaures Ammonium gebildet, ſo iſt dieſes fähig, mit dem noch in der Auflöſung vorhandenen ſalpeterſauren Queckſilber in Verbindung zu treten, und damit ein dreyfaches ſchwer auflösliches Salz zu bilden, welches nun mit dem ausgeſchiedenen Queckſilberoxyd zugleich niederfällt.

Das Ammonium beſteht aus Waſſerſtoff und Salpeterſtoff. Das niedergeſchlagene Queckſilberoxyd ſetzt einen Theil ſeines Sauerſtoffs an einen Theil des Waſſerſtoffs im Ammonio ab, wodurch Waſſer gebildet, und das Queckſilberoxyd dem metalliſchen Zuſtande näher gebracht wird. Es ſcheint mir, als ob ein Theil desjenigen Ammoniums zerlegt werde, welches in der dreyfachen Verbindung vorhanden iſt, da, nach Herrn Aſſ. Roſe's Erfahrungen, das zuerſt niedergeſchlagene Queckſilberoxyd in einem weit vollkommener oxydirten Zuſtande ſich befindet, als nachher, wenn jenes dreyfache Salz mit demſelben in Verbindung getreten iſt, denn ſollte das in der Flüſſigkeit noch vorhandene Ammonium zerlegt werden, ſo ſehe ich nicht, warum nicht die erſte Portion des niederfallenden Oxyds dieſe Zerlegung eben ſo gut bewirken könne, als der nachher entſtehende mit jenem dreyfachen Salze vermiſchte Niederſchlag, da ich mir nicht wohl denken kann, in wie fern dieſes dreyfache Salz, wenn es in Verbindung mit dem bereits gefällten Oxyd keine Zerſetzung erlitte, die Zerſetzung des in der Flüſ-

ſigkeit noch vorhandenen Ammoniums, durch das bereits gefällte Queckſilberoxyd, befördern könne. Gleichwohl erſcheint das zuerſt gefällte Queckſilberoxyd nicht eher auf der erforderlichen Stufe der unvollkommenen Oxydation, bis es mit jenem dreyfachen Salze in Verbindung gegangen iſt. Hieraus ergibt ſich, warum bey Bereitung dieſes Queckſilberoxyds der Zuſatz des Ammonii nicht zu zeitig unterbrochen werden darf, weil man ſonſt ein von dem Hahnemanniſchen Queckſilber ganz verſchiedenes Präparat erhalten würde. Der zu häufige Zuſatz von Ammonium hingegen bringt wieder zu viel von dem dreyfachen Salze in den Niederſchlag, welcher nun mit ſchiefergrauer Farbe erſcheint, und muſs daher ebenfalls vermieden werden. Wird aber die Flüſſigkeit mit Ammonium überſättigt, ſo erhält man einen Niederſchlag, deſſen Farbe das Mittel zwiſchen ſchwarz und ſchiefergrau hält, indem ein Theil des mit dem Queckſilberoxyd verbundenen weiſsen dreyfachen Salzes durch dieſen Ueberſchuſs vom Ammonium wieder aufgelöſt wird. Der unerfahrne Arbeiter könnte nun leicht auf den Gedanken kommen, im Fall er durch unvorſichtiges Zugiefsen vom Ammonium einen ſchiefergrauen Niederſchlag erhalten hätte, dieſen, durch Ueberſättigung der Flüſſigkeit mit Ammonium, von einem Theil des mit ihm verbundenen weiſsen Niederſchlags zu befreyen, um hierdurch ſeinem Präparat die gehörige Vollkommenheit und ſchwarze Farbe wieder zu verſchaffen. Doch würde dieſe Verbeſſerungsmethode ſehr fehlerhaft ſeyn, denn das überſchüſſige Ammonium löſt

nicht nur einen Theil des weifsen Niederfchlages auf, fondern das unvollkommene Queckfilberoxyd fetzt zugleich feinen Sauerftoff an einen Theil des Waffertoffs in dem prädominirenden Ammonium ab; hierdurch entfteht Waffer, und das Queckfilberoxyd, welches alles feines Sauerftoffs beraubt wird, erfcheint reducirt, als metallifches Queckfilber, welches fich nach dem Abtrocknen des Niederfchlages in unzählig kleinen Kügelchen dem blofsen Auge zeigt.

Das oft erwähnte weifse dreyfache Salz ift in Salpeterfäure nicht auflöslich, wird daher ein Theil des *merc. folub. H.* mit diefer Säure übergoffen, fo löft fich das unvollkommene Queckfilberoxyd völlig auf, das weifse Salz aber, welches ungefähr den vierten Theil des Ganzen beträgt, bleibt unaufgelöft zurück.

Wird ein Theil diefes Rückftandes mit einem ätzenden feuerbeftändigen Alkali, oder ätzender Kalkerde zufammen gerieben, fo entbindet fich Ammonium. Diefe Erfcheinung findet auch mit dem Präparat felbft Statt. Es zerfetzt fich nämlich diefe dreyfache Verbindung, indem die Salpeterfäure fich mit dem Kali oder der Kalkerde verbindet, wodurch das Ammonium abgefchieden wird.

Schwefelfäure entwickelt, fo wohl aus dem Hahnemannifchen Queckfilberoxyd, als aus dem durch Salpeterfäure aus demfelben abgefchiedenen dreyfachen Salze, bey mäfsiger Erhitzung Salpeterfäure.

Der

Der Niederſchlag, welchen man erhält, wenn der ſalpeterſauren Queckſilberauflöſung zu wenig Ammonium zugeſetzt worden iſt, liefert dieſe Erſcheinungen nicht. Er löſt ſich völlig oder doch nur mit äuſserſt wenigem Rückſtande in der Salpeterſäure auf. Er erſcheint nach dem Trocknen nicht ſchwarz, ſondern olivengrün, und nimmt durch Einwirkung der Luft noch mehr Sauerſtoff in ſich auf, wodurch er ſtärker oxydirt und gelb wird. Kurz, er unterſcheidet ſich von einem durch ein ätzendes feuerbeſtändiges Alkali aus der kalt bereiteten Queckſilberauflöſung gemachten Niederſchlage gar nicht, und iſt daher für nichts weniger als Hahnemanniſches auflösliches Queckſilber zu halten.

Die Tugenden eines gut bereiteten *Merc. ſolubilis H.* ſind:

1) daſs ätzendes Kali aus demſelben Ammonium entbindet;

2) Schwefelſäure entwickelt bey mäſsiger Erhitzung Salpeterſäure daraus;

3) daſs es bey der Behandlung mit Salpeterſäure einen weiſsen Rückſtand hinterläſst, welcher ungefähr den 4ten Theil des Ganzen beträgt;

4) ſeine ſammetſchwarze Farbe;

5) daſs es durch die Lupe keine metalliſche Queckſilbertheilchen zeigt, welcher Fehler, wie ſchon erwähnt iſt, durch der Queckſilberauflöſung überflüſſig zugeſetztes Ammonium entſteht;

6) dafs es, der Luft und der Einwirkung des Lichts ausgefetzt, keine ins Gelbe fich neigende Farbe annimmt.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ter Theil.

Hermbftädts Grundrifs der theoret. und experimentellen Pharmacie. 3ter Theil. 1808.

48) *Hydrargyrum phosphoricum*, *Mercurius phosphoratus feu phosphoreus.* (Phosphorfaures Queckfilber.)

Diefes erft neuerlich in der Pharmacie aufgenommene Queckfilberfalz kann in zwey fehr von einander verfchiedenen Zuftänden dargeftellt werden. Wird es nämlich fo bereitet, dafs die Säure prädominirt, fo ift es leicht auflöslich, da es hingegen, wenn die Säure vollkommen mit Queckfilberoxyd gefättiget ift, eine faft unauflösliche Verbindung darftellt, nur das letztere ift in der neuen preufs. Pharmacopoe aufgenommen, und die Vorfchrift zu feiner Bereitung folgende.

Man mache eine Auflöfung des gereinigten Queckfilbers in völlig reiner Salpeterfäure, durch kochende Digeftion (43.), um das Queckfilber in der Auflöfung vollkommen oxydirt zu erhalten. Hierauf löfe man phosphorfaures Natrum (70.) in deftillirtem Waffer auf, und tröpfele fo lange reine Salpeterfäure hinzu, bis das Natrum, welches jederzeit in diefem kryftallifirten Salze prädominirt, vollkommen gefättigt ift. Man tröpfele nun von diefer Auflöfung fo lange zu der heifs bereiteten Queckfil-

berauflöſung, bis bey mehrerem Zuſatze kein Niederſchlag mehr entſteht. Die Flüſſigkeit wird abgegoſſen, der Niederſchlag ſo oft mit deſtillirtem Waſſer aufgewaſchen, bis dieſes geſchmacklos abläuft, und hierauf bey mäſsiger Wärme getrocknet.

Es geht bey dieſer Operation eine wechſelſeitige Zerlegung vor ſich; die Phosphorſäure verbindet ſich mit dem Queckſilberoxyd, und bildet den ſchwer auflöslichen Niederſchlag, und die Salpeterſäure bildet mit dem Natrum cubiſchen Salpeter (ſalpeterſaures Natrum), welcher in der Flüſſigkeit aufgelöſt bleibt. Die vollkommene Sättigung des phosphorſauren Natrums vor der Präcipitation iſt unbedingt nothwendig, es würde ſonſt das freye Natrum aus der ſalpeterſauren Auflöſung Queckſilberoxyd niederſchlagen, welches mit dem zugleich entſtehenden phosphorſauren Queckſilberoxyd vermiſcht bleiben würde. Die Sättigung des freyen Natrums kann nun entweder durch Salpeterſäure oder Phosphorſäure geſchehen, dieſs iſt willkürlich. Die hier gegebene Vorſchrift iſt die beſte und ſicherſte. Man erhält zwar ein dieſem ganz ähnliches Präparat, wenn man, ſtatt des phosphorſauren Natrums, reine Phosphorſäure anwendet, doch löſt die hier an keinen alkaliſchen Stoff gebundene Salpeterſäure den Niederſchlag zum Theil wieder auf, und man erhält daher weniger.

Dieſes unauflösliche phosphorſaure Queckſilber hat eine weiſse Farbe; gelb iſt es nur dann, wenn das phosphorſaure Natrum vorher nicht mit Säure geſättigt wurde, wo dann die gelbe Farbe von

dem freyen vollkommenen Queckſilberoxyd (43.) herrührt. Ein ſolcher Niederſchlag darf zum arzeneylichen Gebrauch nicht angewendet werden. Das phosphorſaure Queckſilber verflüchtigt ſich auf der Kohle unter Verbreitung eines phosphoriſchen Geruchs. Die Phosphorſäure ſetzt nämlich Sauerſtoff an die Kohle ab, ſie wird dadurch zum Theil in unvollkommene Säure, zum Theil in Phosphor verwandelt, beide verflüchtigen ſich mit dem durch die Hitze reducirten Queckſilber zugleich.

Eine von der vorigen ſehr verſchiedene Verbindung des Queckſilberoxyds mit der Phosphorſäure erhält man, wenn man reine aufgelöſte Phosphorſäure mit einer hinreichenden Menge rothem Queckſilberoxyd (45.) mehrere Stunden lang ſtark digerirt; das Queckſilberoxyd muſs in einem Verhältniſs genommen werden, daſs noch ein Theil deſſelben unaufgelöſt zurück bleibt. Man filtrirt hierauf die Flüſſigkeit, welche in einer gläſernen oder porzellanenen Schale bey gelindem Feuer im Sandbade, oder bey der Wärme des Stubenofens, bis zur Trockne evaporirt wird, die trockne Maſſe iſt das verlangte Präparat, welches ſich von dem vorigen beſonders durch ſeine leichte Auflöslichkeit im Waſſer unterſcheidet, und eine Verbindung des Queckſilberoxyds mit überſchüſſiger Phosphorſäure iſt. Gröſsten Theils iſt aber jetzt die zuerſt erwähnte ſchwer auflösliche Verbindung im Gebrauch.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils, 2ter Band, S. 259.

Handbuch der Apothekerkunſt von J. F. Weſtrumb, 6te Abtheil. S. 132.

Journal der Pharmacie von D. J. B. Trommsdorff, 1ſten Bandes 1ſtes Stück, S. 97. 2tes Stück, S. 94. und 2ten Bandes 2tes Stück, S. 282.

Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie, von Hermbſtädt. 3ter Theil. 1808.

49) *Hydrargyrum ſtibiato ſulphuratum*, *Aethiops antimonialis*. (Spieſsglanzmohr.)

Man reibe zwey Theile feines geſchlämmtes rohes Spieſsglanz mit einem Theile reinem Queckſilber ſo lange, bis ſich auch mit bewaffnetem Auge keine metalliſchen Queckſilbertheilchen mehr zeigen, das Pulver wird während des Reibens mit einigen Tropfen Waſſer angefeuchtet, und nach beendigter Arbeit getrocknet.

Es iſt dieſs eine Verbindung des Queckſilbers mit Schwefel, Schwefelwaſſerſtoff und geſchwefeltem Spieſsglanzmetall. Die Aetiologie des Prozeſſes iſt ganz der unter folgender Nummer (50.) beym geſchwefelten Queckſilber angegebenen gleich.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band, S. 263.

Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbſtädt, 3ter Theil. 1808.

50) *Hydrargyrum ſulphuratum nigrum, Aethiops mineralis.* (Geſchwefeltes Queckſilber, mineraliſcher Mohr.)

Die neue preuſs. Pharmacopoe ſchreibt die Verfertigung dieſes Präparats durch Zuſammenreiben des Schwefels mit Queckſilber vor.

Gleiche Theile reines Queckſilber und gewaſchene Schwefelblumen, welche mit wenig Waſſer angefeuchtet worden ſind, reibe man in einem ſteinernen oder gläſernen Mörſer anhaltend zuſammen. Die Maſſe wird erſt grau, dann ſchwarz, und das Reiben wird ſo lange fortgeſetzt, bis die kleinſten metalliſchen Queckſilberkügelchen auch durch die Lupe nicht mehr bemerkbar ſind, das ſchwarze ſehr feine geſchmackloſe Pulver ſtellt das geſchwefelte Queckſilber dar.

Eine zweyte Bereitungsart beſteht darin, daſs man den Schwefel in einem irdenen unglaſurten Gefäſse bey ſehr geringem Feuer in Fluſs bringt. Hierauf ſetzt man eben ſo viel reines vorher in einem eiſernen Löffel erwärmtes Queckſilber hinzu, und rührt die Maſſe mit einem ſtarken Tobakspfeifenſtiele unter einander. Man nimmt das Gefäſs ſehr bald vom Feuer, um wo möglich eine Selbſtentzündung der Maſſe zu vermeiden; ſollte dieſe aber doch Statt finden, ſo muſs das Gefäſs augenblicklich bedeckt werden, um den Zufluſs der Luft zu verhindern. Sollte die Maſſe noch nicht die gehörige ſchwarze Farbe haben, ſo kann man ſie, wenn ſie erkaltet iſt, von neuem über ganz gelindem Feuer

ſchmelzen und unter einander rühren, wobey jedoch durch baldige Entfernung vom Feuer die Entzündung vermieden werden muſs, die erkaltete ſchwarze Maſſe wird nun in einem ſteinernen Mörſer zum feinſten Pulver gerieben. Es muſs bey dieſer Bereitung ſchlechterdings alles Eiſen vermieden werden, und deſshalb darf auch kein eiſerner Spatel zum Umrühren gebraucht werden. Die Urſache hiervon liegt am Tage, wenn man ſich der Zerlegung des geſchwefelten Queckſilbers (39.) durch Eiſen erinnert. Aber wie wenig leider dergleichen in jedem Apotheker-Handbuche angebrachte Ermahnungen helfen, davon kann ich hier ein Beyſpiel aufſtellen. Ich ſah dieſen Queckſilbermohr in einer ſehr berühmten Apotheke, wo wirklich Männer von Kenntniſſen arbeiteten, dergeſtalt bereiten. Man ſchmolz den Schwefel über ſtarkem Feuer in einer gegoſſenen eiſernen Pfanne, hierauf ſchüttete man gewöhnliches käufliches Queckſilber hinzu, rührte alles mit einem eiſernen Spatel unter einander, und dieſs nicht genug, man bekümmerte ſich nur dann ums Brennen der Maſſe, wenn der Arbeiter den Schwefeldampf nicht mehr aushalten konnte. Man verdeckte das Gefäſs, brachte es wieder übers Feuer, und hielt es überhaupt wenigſtens eine Stunde lang im Fluſs; ob viel oder wenig Schwefel verbrannt, das Queckſilber ſtark oder ſchwach oxydirt war, hiernach zu fragen, war Kleinmeiſterey. Extracte — Syruppe, was noch mehr, mit Wein bereitete Syruppe, ſehen ja ſelbſt die Aerzte mit vieler Gleichgültigkeit in Gefäſsen von ſchlechtem Kronen-Zinn aufbewahrt,

warum ſollte man alſo irdene anſchaffen. Man verzeihe dieſe Abſchweifung.

Das durchs Zuſammenreiben erhaltene geſchwefelte Queckſilber wird überhaupt jetzt von den Aerzten den letztern vorgezogen, und wirklich ſind beide auch in chemiſcher Hinſicht verſchieden. Beym Zuſammenreiben wird das Waſſer, womit der Schwefel angefeuchtet wird, zerſetzt. Das Queckſilber entzieht ihm den Sauerſtoff, welchen es zugleich auch aus der atmoſphäriſchen Luft nimmt, und oxydirt ſich unvollkommen, der durch die Zerlegung des Waſſers frey gewordene Waſſerſtoff verbindet ſich mit Schwefel zu Schwefelwaſſerſtoff (28.), und geht als dieſer mit dem oxydulirten Queckſilber, welches auch den übrigen Schwefel in ſich aufnimmt, in Verbindung. Beym Zuſammenſchmelzen beider Stoffe wird zwar, wie ſchon beym Zinnober (30.) ausführlich gezeigt worden iſt, durch das dem Schwefel anhängende Waſſer ebenfalls Schwefelwaſſerſtoff, jedoch in weit geringerer Menge, erzeugt, und das Queckſilber iſt darin, beſonders wenn eine Selbſtentzündung Statt fand, vollkommener oxydirt, der erſtere unterſcheidet ſich hauptſächlich durch eine gröſsere Menge Schwefelwaſſerſtoff und geringere Oxydation des Queckſilbers von dem letzten. Erſterer löſt ſich vollkommen in Aetzlauge (56.) auf, und wird durch Säuren wieder daraus unverändert gefällt. Letzterer hingegen gibt beym Kochen nur einen Theil ſeines Schwefels, aber allen Schwefelwaſſerſtoff an das Alkali ab, und wird dadurch in Zinno-

ber verwandelt. Diefs beweift fchon einiger Mafsen den höhern Oxydationsgrad des in ihm enthaltenen Queckfilbers. Dafs der beym Zufammenreiben erhaltene eben fo wie der letztere keine mechanifche, fondern chemifche, Verbindung beider Stoffe ift, diefs beweift feine völlige Unauflöslichkeit in Salpeterfäure, indem das Queckfilber eine nähere Verwandtfchaft zum Schwefel und Schwefelwafferftoff, als zu diefer Säure, hat. Mengt man hingegen ganz trocknes oxydulirtes Queckfilber (46.) mit trocknem Schwefel durch leichtes Zufammenreiben, und übergiefst diefs Gemenge mit Salpeterfäure, fo wird in der Wärme das Queckfilberoxyd unter Entbindung von vielem falpeterhalbfauren Gas vollkommen oxydirt, und von der Salpeterfäure aufgelöft.

Man kann das gefchwefelte Queckfilber noch auf eine andere Art und zwar auf naffem Wege bereiten, wenn man nämlich eine kalt bereitete Auflöfung des Queckfilbers in Salpeterfäure in die filtrirte Auflöfung eines gefchwefelten Alkali's tröpfelt. Es entfteht ein dunkelfchwarzer Niederfchlag, welcher durchs Filtrum von der Flüffigkeit abgefondert und fo lange mit Waffer ausgewafchen wird, bis diefes gefchmacklos abläuft. Man trocknet ihn, und hat nun ein von dem durchs Zufammenreiben bereiteten nicht verfchiedenes Präparat. Es findet bey diefer Operation eine doppelte Wahlverwandtfchaft Statt, das gefchwefelte Alkali befteht aus Schwefelwafferftoff, Schwefel und Alkali, die Salpeterfäure verbindet fich mit dem Alkali, und das Queckfilberoxyd geht mit dem Schwefel und Wafferftoff in Ver-

bindung, und liefert das bezweckte Präparat. Die Güte dieſer Präparate iſt in ſo fern relativ, als man den nach der erſten und dritten, oder den nach der zweyten Vorſchrift bereiteten zu unterſuchen hat. Die Eigenſchaften des durchs Zuſammenreiben erhaltenen ſind mit dem auf naſſem Wege bereiteten übereinſtimmend, nur erſcheint letzteres etwas zärter und lockerer. Wie man dieſe beiden von dem durchs Zuſammenſchmelzen bereiteten unterſcheiden kann, iſt bereits angegeben worden, nur ſo viel iſt zu bemerken, daſs letzteres nicht ſo geſchwind durchs Kochen mit Aetzlauge in Zinnober verwandelt werden kann, wenn dieſe nicht in groſser Menge vorhanden iſt, übrigens iſt die rothe Farbe zur Entſcheidung nicht nothwendig, und man iſt ſchon völlig überzeugt, wenn, nach einem eine Zeit lang fortgeſetzten Kochen, der gröſste Theil des geſchwefelten Queckſilbers noch unaufgelöſt, wenn auch gleich mit ſchwarzer Farbe, vorhanden iſt.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band, S. 261.

Syſtem. Handbuch der Chemie von eben demſelben, 3ter Th. §. 2509 u. 2510.

Hermbſtädts Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie. 3ter Theil, 1808.

51) *Hydrargyrum ſulphuricum flavum, Turpethum minerale, Mercurius emeticus flavus, Mercurius praecipitatus flavus.* (Gelbes ſchwefelſaures Queckſilberoxyd, mineraliſcher Turpith, oder Turpeth.)

Zwey Theile reines Queckſilber werden in einer Retorte mit drey Theilen concentrirter Schwefelſäure übergoſſen. Es findet in der Kälte kein Angriff beider Stoffe Statt. Man bringe die Retorte in ein Sandbad, lege eine mit Waſſer, beſſer noch mit einer verdünnten alkaliſchen Auflöſung, halb gefüllte Vorlage ohne Lutum vor, und gebe unter der Retorte ſo ſtarkes Feuer, daſs die Schwefelſäure ins Kochen kommt. Das Queckſilber verwandelt ſich nach und nach in eine weiſse Maſſe, und während der Operation wird ſehr viel ſchwefelichte Säure (unvollkommene Schwefelſäure) entwickelt, das vorgeſchlagene Waſſer, oder die alkaliſche Auflöſung dient zur Abſorbtion derſelben, wodurch, da ſie in Gasgeſtalt erſcheint, der Arbeiter das Einſchlucken dieſes Gaſes verhindert. Man unterhält das Feuer ſo lange, bis die in der Retorte befindliche gelblich weiſse Maſſe völlig trocken erſcheint. Man zerſchlägt nach dem Erkalten die Retorte, zerreibt die Maſſe in einem gläſernen Mörſer, und wirft ſie hierauf in eine beträchtliche Menge kochendes deſtillirtes Waſſer, wo ſie ihre weiſse Farbe in eine angenehme gelbe verändert. Dieſer gelbe Niederſchlag, welches der mineraliſche Turbith iſt, wird ausgeſüſst, im

Schatten getrocknet, so wie auch an einem dunkeln Orte aufbewahrt. Das Wasser, in welches die weisse Masse gebracht wurde, hat einen starken metallischen und sauren Geschmack. Wird es durch die Evaporation in die Enge gebracht, so schiessen weisse nadelförmige Krystalle an, welche so wie der gelbe Niederschlag aus Queckssilberoxyd und Schwefelsäure bestehen, nur enthalten sie letztere im Ueberschuss, im Wasser ist diess Salz leicht auflöslich, und es zerfliesst sogar an der Luft.

Bey der Bereitung des versüssten Queckssilbers (41.) und des ätzenden Queckssilbersublimats (40.) ist diese Operation bereits erwähnt, nur wurde in beiden Fällen die weisse Masse, und nicht der gelbe Niederschlag, angewendet. Beym Kochen der Schwefelsäure mit dem Queckssilber tritt dieselbe einen Theil ihres Sauerstoffs an letzteres ab, und zwar in so grosser Menge, dass das Queckssilber in dem Zustande der vollkommenen Oxydation erscheint. Die ihres Sauerstoffs zum Theil beraubte Säure erscheint nun als unvollkommene (schwefelichte) Säure, und entweicht in Gasgestalt. Die noch unzersetzte Säure hingegen tritt mit dem entstandenen Queckssilberoxyd in Verbindung, und so entsteht schwefelsaures Queckssilberoxyd. Im trockenen Zustande ist hier die Schwefelsäure durch die ganze Masse gleichförmig verbreitet; wird diese aber ins Wasser gebracht, so wirft sich die gröste Menge Säure auf einen nur geringen Antheil des Queckssilberoxyds, und bildet mit diesem das Salz, welches im Wasser aufgelöst bleibt. Die

gröfste Menge des Queckfilberoxyds behält dagegen nur einen geringen Theil der Säure an fich (ungefähr 10 pro Cent) und erfcheint in diefem Zuftande mit gelber Farbe, als das hier bezweckte Produkt. Dem Sonnenlichte ausgefetzt, wird die gelbe Farbe leicht in eine grau oder grünlich fchwarze verändert, man mufs daher, fo wohl beym Trocknen, als beym Aufbewahren, hierauf Rückficht nehmen.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band, S. 236.

Syftem. Handbuch der Chemie von eben demfelben 1795. Theil 3. §. 2420—2440.

Handbuch der Apothekerkunft von J. F. Weftrumb, 6te Abtheil. S. 112.

Hermbftädts Grundrifs der theoret. und experimentellen Pharmacie. 3ter Theil. 1808.

52) *Hydrargyrum tartaricum. Tartarus mercurialis. Pulvis mercurialis argenteus. Terra foliata mercurialis Preffavini.* (Weinfteinfaures Queckfilber. Queckfilberweinftein.)

In eine heifs bereitete Auflöfung des Queckfilbers in Salpeterfäure (43.) tröpfele man fo lange eine Auflöfung des feignettifchen Polychreftfalzes (90.) oder des tartarifirten Weinfteins (58.), als fich noch ein Niederfchlag zeigt. Man laffe letzteren fich völlig abfetzen, giefse hierauf die überftehende Flüffigkeit ab, und fpüle den Niederfchlag nur noch mit wenigem kalten deftillirten Waffer ab, um das noch anhängende falpeterfaure Alkali wegzubringen. Man fetzt nun die-

fem weifsen kryftallinifchen Pulver fo viel kochendes deftillirtes Waffer zu, bis es völlig aufgelöft wird, worauf man es in der Kälte der Kryftallifation überläfst. Es fchiefsen weifse glänzende fchuppichte Kryftalle an, welche das verlangte weinfteinfaure Queckfilber find. Die abgegoffene Flüffigkeit wird evaporirt, von neuem der Kryftallifation überlaffen, und diefs bis auf eine geringe zurück bleibende Menge derfelben wiederholt. Diefe letzte geringe Menge darf nicht weiter evaporirt werden, weil fonft mit dem weinfteinfauren Queckfilber zugleich auch etwas Salpeter anfchiefsen würde, welcher durch blofses Ausfüfsen des Niederfchlags (da diefes wegen der Auflösbarkeit des letztern nur mit wenigem Waffer gefchehen mufs) nicht vollftändig weggebracht werden könnte.

Diefe Operation zeigt die nähere Verwandtfchaft des Queckfilbers zur Weinfteinfäure, als zur Salpeterfäure. Das Queckfilber verläfst die Salpeterfäure, und tritt mit der Weinfteinfäure in eine Verbindung, welche den Niederfchlag bildet, die Salpeterfäure hingegen tritt nun mit dem Alkali in Verbindung, ftellt damit ein weit leichter auflösliches Salz dar, welches daher in der Flüffigkeit aufgelöft und durch Abgiefsen derfelben von dem Niederfchlage weggefchafft werden kann. Man kann auch diefs Salz bereiten, wenn man zu der falpeterfauren Queckfilberauflöfung aufgelöfte Weinfteinfäure (17.) fetzt, diefe Säure verbindet fich mit dem Queckfilberoxyd, und die Salpeterfäure wird ausgefchieden, doch ift diefe Methode defshalb nicht

anzurathen, weil die freye Salpeterſäure einen beträchtlichen Theil des Niederſchlags aufgelöſt erhält.

Kocht man rothes Queckſilberoxyd (45.) mit aufgelöſter Weinſteinſäure, ſo entſteht, wenn letztere Auflöſung ſehr verdünnt iſt, eine vollkommene Auflöſung des Queckſilberoxyds in der Weinſteinſäure, woraus man das Salz durch die Evaporation erhalten kann. War hingegen die weinſteinſaure Auflöſung concentrirt, ſo entſteht zwar die nämliche Verbindung, allein der gröſste Theil des Salzes bleibt unaufgelöſt, und muſs erſt nach dieſer Arbeit, durch Zuſatz von mehrerem kochenden deſtillirten Waſſer, zur vollkommenen Auflöſung und hierauf zur Kryſtalliſation gebracht werden. Doch iſt dieſe Bereitungsart, da ſie nicht nur koſtbarer, ſondern auch umſtändlicher, als die erſte iſt, den beiden zuerſt angegebenen nicht vorzuziehen, überhaupt verdient die erſte vor allen andern den Vorzug.

Dieſes Salz, in einer Retorte einer mäſsigen Hitze ausgeſetzt, liefert die Produkte, welche bey der Verkohlung der Weinſteinſäure (17.) in verſchloſſenen Gefäſsen erhaltenen werden, und es ſublimirt ſich metalliſches Queckſilber. Von dem eſſigſauren Queckſilber (35.) unterſcheidet es ſich nicht nur durch ſeine Kryſtallenform, ſondern auch dadurch, daſs es mit einer Auflöſung der eſſigſauren Kalkerde einen Niederſchlag gibt, welcher weinſteinſaure Kalkerde (17.) iſt.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band, S. 259.

Deſſen Handbuch der Chemie 3ter Theil. §. 2493—2495.

Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbſtädt, 3ter Theil, 1808.

53) *Hydrargyrum tartariſatum. Mercurius tartariſatus Sellii.* (Tartariſirtes Queckſilber.)

Ein Theil gereinigtes Queckſilber (39.) wird mit zwey Theilen gereinigtem Weinſtein und etwas wenigem, zur Anfeuchtung hinlänglichen, Waſſer ſo lange zuſammen gerieben; bis alle metalliſche Queckſilbertheilchen verſchwunden, und auch durch die Lupe nicht mehr bemerkbar ſind.

Das Queckſilber wird hier durch das Reiben in ein unvollkommenes Queckſilberoxyd verwandelt, und das Präparat beſteht daher aus oxydulirtem Queckſilber und Weinſtein. Man darf darin keine metalliſche Queckſilbertheilchen entdecken, und mit heiſsem Waſſer übergoſſen, welches den Weinſtein auflöſt, muſs ſich bloſs oxydulirtes und kein metalliſches Queckſilber ausſcheiden.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ter Th. 2ter Bd. S. 225.

54) *Kali aceticum. Alcali vegetabile acetatum. Terra foliata tartari. Arcanum tartari. Tartarus regeneratus. Oxytartarus.* (Eſſigſaures Kali oder Pflanzenalkali. Blättriges Weinſteinſalz. Geblätterte Weinſteinerde.)

Eine beliebige Menge reines kohlenſaures Kali überſchütte man in einem irdenen oder gläſernen

nen Gefäfs mit einigen Quart reinen deſtillirten Eſſig (2.). Dieſer darf nicht auf einmal zugegoſſen werden, um das zu ſtarke Aufbrauſen zu verhüten. Nach vollkommener Auflöſung des Kali bringe man die Lauge in einem reinen zinnernen Keſſel über mäſsiges Feuer, und ſchütte nun ſo lange noch deſtillirten Eſſig hinzu, bis das Kali völlig neutraliſirt iſt, und das Lackmuſspapier (3. Anmerk.) von der ſchon etwas vorſtechenden Säure ſchwach geröthet wird. Man dunſte nun die Lauge ſo weit ab, daſs auf ein Pfund des angewendeten Kali ungefähr vier Pfund Flüſſigkeit bleiben, welche noch warm filtrirt wird. Dieſe helle concentrirte Lauge bringe man nun in eine gläſerne oder porzellanene Schale und ſetze dieſe entweder ins Waſſerbad, oder auf Sand, welcher nur die Temperatur des kochenden Waſſers (80° Reaumur oder 212° Fahrenheit) haben darf; am beſten aber, welches freilich nur im Winter geſchehen kann, auf den geheizten Stubenofen, zum völligen Eintrocknen, hin. Das trockene weiſse, zuweilen aber auch etwas gelb gefärbte, blätterichte Salz wird noch warm in eine völlig trockene Flaſche mit weiter Mündung gebracht, welche deſshalb mit einem gut paſſenden Korkſtöpſel und noch übergebundener trockener Blaſe genau verſchloſſen werden muſs, weil das Salz ſehr leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht.

Es verbindet ſich bey dieſer Arbeit die Eſſigſäure mit dem Kali, wodurch die Kohlenſäure ausgeſchieden wird, und unter Aufbrauſen entweicht. Das erhaltene trockene eſſigſaure Kali iſt ſehr leicht auflöslich im Waſſer, und zerflieſst ſo-

gar an der Luft, indem es die Feuchtigkeit aus derſelben anzieht. Auch von dem Weingeiſte wird es aufgenommen. Kryſtalliſirt hat es bis jetzt noch nicht dargeſtellt werden können. Wird aber die Evaporation nicht übereilt, ſo nimmt das nach und nach trocken werdende Salz eine blätterichte Geſtalt an, woher auch die verſchiedenen Benennungen rühren. Blätterichtes Weinſteinſalz nannte man es ſonſt deſswegen, weil das dazu nöthige Kali (55.) aus dem Weinſtein abgeſchieden wurde; der Name *Terra* zielt auf gar nichts, und iſt daher ſo wie auch die erſte Benennung höchſt unrichtig.

Eine hier ganz am unrechten Orte angebrachte Eleganz verlangt dieſs Salz mit der möglichſt weiſſeſten Farbe, und da bey der gewöhnlichen Bereitung deſſelben die Farbe mehrentheils ins Gelbe fällt, ſo hat man eine Menge Methoden angegeben, daſſelbe ganz weiſs zu erhalten. Nach den Erfahrungen ſehr berühmter Aerzte iſt aber dasjenige, welchem noch empyreumatiſch ölichte Theile, die der deſtillirte Eſſig enthält, anhängen, weit wirkſamer, und noch auflöſendere Kräfte zeigt das mit reinem rohen Eſſig bereitete ſchmutzige Salz, welches jetzt hier und da unter dem Namen *terra foliata tartari pauperum, medicorum Londinenſium*, bekannt iſt. Der Arme hat alſo hier doch den Vortheil, daſs er für weniger Geld geſchwinder curirt wird, als der Reiche für vieles. Die möglichſte Reinlichkeit bey der Arbeit, das leichte Verdecken der Gefäſse mit Papier oder ausgeſpanntem Mouſſelin, und ein ſehr geringer Wärmegrad bey der Eva-

poration, tragen sehr viel zur Farbenlosigkeit dieses Salzes bey. Völlig weiss und überhaupt von schönem Ansehen erhält man es, wenn man zur Sättigung des Kali nur den bey der Destillation des Essigs zuerst übergegangenen anwendet, weil der zuletzt übergehende, ob er gleich stärker ist, schon etwas empyreumatisches Oel enthält, welches besonders zur Farbe des Salzes beyträgt. Die neutralisirte Flüssigkeit muss sehr langsam abgedunstet und bey ihrer schon angegebenen Concentration filtrirt werden. Um diese filtrirte Flüssigkeit zur Trockene zu bringen, verfährt man wie oben, doch kann zu dieser Evaporation auch ein zinnerner Kessel angewendet werden. Bey allmählicher Concentration bildet sich auf der Oberfläche ein Häutchen, welches man mit einem silbernen Löffel abnimmt, es entsteht sogleich wieder ein neues, und man fährt mit dem Abnehmen fort, bis endlich nur sehr wenig Flüssigkeit mehr vorhanden ist, die man noch bis zur Trockene verdunsten lassen kann; das zuerst abgenommene Salz ist das reinste und weisseste, sehr locker und schaumartig. Jede einzeln abgenommene Portion muss man sogleich in ein erwärmtes trockenes Glas bringen, welches wegen der leichten Zerfliessbarkeit des Salzes an der Luft immer verdeckt gehalten werden muss. Herr Lowitz hat durch die Entdeckung, dass das Pulver der gut ausgegläheten Kohlen verschiedenen gefärbten Flüssigkeiten die Farbe benimmt, auch zugleich ein Mittel an die Hand gegeben, das essigsaure Kali völlig farbenlos zu erhalten. Nach ihm soll dazu der Es-

ſig, welches überhaupt zu empfehlen iſt, über Kohlenpulver deſtillirt werden, und die damit geſättigte alkaliſche Lauge ebenfalls mit Kohlenpulver gekocht, filtrirt, und wie gewöhnlich ganz langſam abgedunſtet werden. Das behutſame Abdunſten iſt deſshalb bey einer jeden Methode zu empfehlen, weil beſonders gegen das Ende der Evaporation, wo die Flüſſigkeit immer concentrirter wird, die in dem Salze enthaltene Eſſigſäure durch zu ſtarke Wärme eine anfangende Zerſetzung erleidet, wo dann durch das erzeugte empyreumatiſche Oel und den ausgeſchiedenen Kohlenſtoff das Salz gefärbt werden muſs.

Die am wenigſten zu empfehlende Entfärbungsmethode beſteht darin, daſs man die Lauge bis zur Trockene abraucht, und die trockene Maſſe in einem eiſernen Keſſel, oder auch in einem irdenen Geſchirre, über ſtarkem Feuer ſchnell zum Schmelzen bringt, die ſchmelzende Maſſe fleiſsig umrührt und ſehr bald wieder vom Feuer entfernt. Man löſt nun die ſchwarzbraune Maſſe von neuem in Waſſer auf, und da ſie jetzt wieder alkaliſch reagirt, ſo ſättigt man ſie wieder vollkommen mit deſtillirtem Eſſig, filtrirt ſie, wobey der die Maſſe vorher färbende Kohlenſtoff auf dem Filtro zurück bleibt, die Flüſſigkeit aber waſſerhell abläuft, und bringt letztere auf die ſchon beſchriebene Art zur Trockene. Durch dieſes Schmelzen will man die Zerſtörung der ſchleimichten und empyreumatiſch-ölichten Theile, welche das Salz gelb färben, bewirken, allein es wird auch zugleich ein groſser Theil der Eſſigſäure mit zerſtört, und da hierdurch ein Theil Kali frey wird, ſo wird

auch zu deſſen Neutraliſation eine neue nicht unbeträchtliche Quantität deſtillirter Eſſig erfordert, über dieſs gelingt dieſe Methode nicht immer gut, und wegen ihrer Koſtſpieligkeit iſt ſie, da wir jetzt beſſere kennen, ganz zu verwerfen.

Man hat verſchiedene Methoden, das essigſaure Kali durch doppelte Wahlverwandtſchaft zu bereiten, wovon doch nur die erſte hier anzuführende dem Apotheker erlaubt ſeyn kann. Man ſättige Kalkerde (am beſten geſtoſsene Auſterſchalen) mit deſtillirtem Eſſig, und um dieſe Auflöſung recht rein zu erhalten, kann man ſie noch vor dem Filtriren mit Kohlenpulver kochen. Zweytens bereite man ſich eine Auflöſung des weinſteinſauren Kali's (*Kali tartaricum*) (58.), welche ebenfalls vor dem Filtriren einige Zeit mit Kohlenpulver gekocht werden kann. Man gieſst nun von der letztern ſo lange zu der Auflöſung der essigſauren Kalkerde, als noch ein Niederſchlag entſteht. Die überſtehende Flüſſigkeit enthält das essigſaure Kali, ſie wird von dem Bodenſatze abgegoſſen, dieſer noch einmal mit deſtillirtem Waſſer ausgewaſchen, welches zur erſten Lauge gebracht wird, die geſammte Flüſſigkeit wird filtrirt, und unter den ſchon angegebenen Umſtänden der Evaporation bis zur Trockene unterworfen. Es verbindet ſich hier die Weinſteinſäure, wegen ihrer nähern Verwandtſchaft mit der Kalkerde, woraus der ſchwer auflösliche Weinſteinſelenit (17.) entſteht, welcher zu der Bereitung der Weinſteinſäure angewendet werden kann, das ausgeſchiedene Kali

nimmt nun die Eſſigſäure in ſich auf, und conſtituirt mit derſelben das eſſigſaure Kali, welches in der überſtehenden Flüſſigkeit aufgelöſt bleibt. Man muſs mit dem Zugieſsen der Auflöſung des weinſteinſauren Kali's ſehr behutſam zu Werke gehen, um nicht zu viel hinzu zu bringen, weil ſonſt die eſſigſaure Kalkerde nicht vollkommen zerſetzt wird, und ein Theil derſelben mit dem bezweckten Salze vermiſcht bleibt. Doch kann man dieſs verbeſſern, wenn man der Auflöſung, welche noch etwas unzerſetzte eſſigſaure Kalkerde enthält, ſo lange kohlenſaures Kali zuſetzt, als ſich noch ein Niederſchlag zeigt. Das Kali verbindet ſich nämlich mit derjenigen Eſſigſäure, welche mit der in der Auflöſung noch vorhandenen Kalkerde verbunden war, letztere nimmt die Kohlenſäure des Kali's auf, und wird ausgeſchieden.

Zwey andere Methoden, welche auf der Zerſetzung des eſſigſauren Bleyes (Bleyzucker 3.) beruhen, ſollten in Apotheken ſchlechterdings nicht geſtattet werden; denn wenn ein geſchickter Arbeiter auch bey einem zweckmäſsigen behutſamen Verfahren nach dieſen Methoden ein reines eſſigſaures Kali erhält, ſo iſt zu bedenken, wie fehlerhaft von den Unkundigen, beſonders aber von dem eigennützigen Apotheker, die ſimpelſten Dinge bereitet werden, und nun ſchlieſse man von da auf diejenigen Arbeiten, welche ſchon die gröſste Behutſamkeit des geübten Arbeiters erfordern. Lieber ſollte man auf die Ehre, eine neue Bereitungsart angegeben zu haben, Verzicht leiſten, ehe man da-

durch neue Gelegenheit zur Sünde gibt, besonders wenn eine solche Methode Kostenersparniss erwarten läfst.

Die erste besteht darin, dafs man in eine Auflösung des Bleyzuckers eine Auflösung des kohlensauren Kali's gieſst; es verbindet sich hier das Kali mit der Essigsäure, und die Kohlensäure tritt mit dem Bleykalk in Verbindung, welche ausgeschieden wird.

Der Verdacht, dafs das aus Fabriken gezogene essigsaure Kali auf diese Art bereitet seyn mag, scheint nicht ungegründet, da der Fabrikant das hierbey erhaltene kohlensaure Bleyoxyd als eine schöne Mahlerfarbe benutzen kann; auch läfst dieſs der oft wirklich sehr niedrig angesetzte Preis dieses Salzes vermuthen.

Die zweyte Methode besteht darin, dafs man eine Auflösung des essigsauren Bleyes mit einer Auflösung des schwefelsauren Kali's (*Kali sulphuricum; tartarus vitriolatus*) vermischt. Die Zersetzung geschieht hier wie oben durch die doppelte Wahlverwandtschaft, indem die Schwefelsäure mit dem Bleyoxyd einen sehr schwer auflöslichen Niederschlag bildet, das Kali hingegen die Essigsäure aufnimmt, und in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Allein das schwefelsaure Bley ist ebenfalls, obgleich nur in sehr geringer Menge, auflöslich, und kann daher leicht das Salz verunreinigen, und wie leicht kann nicht, so wohl hier, als im vorigen Fall, ein kleiner Theil des essigsauren Bleyes unzersetzt blei-

ben, welcher nun das Salz offenbar vergiftet. Es darf nur durch Unvorsichtigkeit zu wenig von der Auflösung des kohlensauren oder des schwefelsauren Kali's zugesetzt werden.

Wie schon erwähnt, ist die gelbe Farbe des Salzes kein grosser Fehler, und dieser einzige kann auch im Grunde nur bey der Bereitung dieses Salzes durch die Sättigung mit Essigsäure entstehen. Doch kann auch noch ein zweyter Statt finden, wenn nämlich statt eines zinnernen Kessels ein eiserner angewendet wurde. In diesem Fall wird das Salz eisenhaltig seyn, welches durch Blutlauge *) zu entdecken ist, auch wird Galläpfeltinktur einen schwarzen Niederschlag bewirken. Ob aber das aus Fabriken erhaltene Salz bleyhaltig ist, dies entdeckt man am sichersten durch die Hahnemannsche Weinprobe (24.).

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band. §. 133.

Handbuch der Chemie von eben demselben, 2ter Theil, 1794. §. 1954—1958.

Verbesserungen pharm. chemischer Operationen von D. J. F. A. Göttling, 1789. S. 19.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbstädt. 3ter Theil. 1800.

*) Man sehe die Prüfung der Salzsäure auf Eisen. No. 8.

55) *Kali carbonicum, Alcali vegetabile carbonicum, ſeu aëratum. Sal tartari. Sal alcalinus vegetabilis puriſſimus.* (Kohlenſaures Kali, kohlenſaures oder luftſaures Pflanzenalkali. Weinſteinſalz. Gereinigte Pottaſche.)

Die Wege, auf welchen wir uns ein reines kohlenſaures Kali verſchaffen können, ſind ſehr mannigfaltig, da es aus ſehr vielen Salzen abgeſchieden werden kann; doch kann ich, ohne ſehr weitläuftig zu werden, hier nur die gewöhnlichſten Gewinnungsmethoden angeben. Man erhält nämlich das kohlenſaure Kali

1) durch Reinigung der Pottaſche;
2) durch trockene Deſtillation und durch Verbrennung des Weinſteins in offenen Gefäſsen;
3) durch die Detonation des Salpeters mit Weinſtein.

Man übergieſse in einem irdenen Geſchirre reine gute Pottaſche mit gleichen Theilen ihres Gewichts reinem kalten Waſſer, welches man 24 bis 48 Stunden darüber ſtehen läſst; während dieſer Zeit muſs die Maſſe öfters umgerührt werden. Man ſcheidet endlich die Flüſſigkeit von dem Bodenſatze, welcher, je nach dem die Pottaſche gut oder ſchlecht war, auch mehr oder weniger beträgt, ab, und kocht die waſſerhelle abgelaufene Flüſſigkeit in einem völlig blank geſcheuerten eiſernen Keſſel bis zur Trocknifs ein. Das trockene Salz ſtellt ein ziemlich reines zum mediziniſchen (nicht chemiſchen) Gebrauch anwendbares kohlenſaures Kali dar.

Die mehreſten Pflanzenſtoffe enthalten Kali; dieſes kann nicht nur durchs Verbrennen derſelben, ſondern auch, wie der berühmte Marggraf zuerſt gezeigt hat, durch die Behandlung mit Salpeterſäure, aus denſelben abgeſchieden werden. Die nach dem Verbrennen eines Pflanzenkörpers zurück bleibende Aſche enthält das Kali. In beſonders dazu eingerichteten Fabriken wird nun aus dieſer Aſche das Kali abgeſchieden, doch enthält die Pflanzenaſche nebſt dem kohlenſauren Kali auch ſchwefelſaures und ſalzſaures Kali oft mit noch mehreren andern Salzen gemengt, welche insgeſammt der unter dem Namen Pottaſche bekannten Salzmaſſe beygemiſcht ſind, und hierzu kommt noch die Gewinnſucht der Fabrikanten, welche während des Calcinirens der Pottaſche noch Sand, auch wol Thonerde, zuſetzen; beide werden in der Glühehitze von dem Kali aufgenommen, und ſo erhalten wir dieſelbe nicht bloſs mechaniſch mit dieſen Erden gemengt, ſondern chemiſch damit verbunden, ſie werden durch die Auflöſung der Pottaſche in heiſsem Waſſer nicht ausgeſchieden, ſondern löſen ſich zugleich mit auf. Um daher das Kali ſo viel als möglich von dieſen fremden Salzen und beygemiſchten Erden zu befreyen, muſs man daſſelbe nur mit ſo viel kaltem Waſſer übergieſsen, als nothwendig iſt, das Kali aufzunehmen. Die Kieſel- und Thonerde löſen ſich in Verbindung mit dem Kali nur dann im kalten Waſſer auf, wenn letzteres keine Kohlenſäure enthält, in dieſem Fall aber bleiben ſie gröſsten Theils unaufgelöſt zurück. Das ſchwefelſaure

und salzsaure Kali kann sich hier deshalb nur in äusserst geringer Menge in dem kalten Wasser auflösen, weil dieses schon völlig durch das kohlensaure Kali gesättigt ist. Der Bodensatz besteht also hauptsächlich aus diesen beiden fremden Salzen, und der Kiesel- und Thonerde. Doch ist das auf diese Art erhaltene kohlensaure Kali für nichts weniger als völlig rein zu halten, denn es wird nicht nur eine geringe Menge schwefelsaures und salzsaures Kali, sondern auch etwas Kiesel- und Thonerde, enthalten; von beiden letzteren kann es nur durch öftere Auflösung in wenigem kalten Wasser, von dem erst genannten Salze aber auf diesem Wege gar nicht befreyt werden. Es muss in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden, weil es aus der Luft leicht Feuchtigkeit anzieht und zerfliesst. Reiner und oft im reinsten Zustande erhält man es aus dem Weinstein, wozu so wohl der rohe als auch der gereinigte (Weinsteinrahm, Weinsteinkrystalle) angewendet werden kann, doch ist der gereinigte Weinstein schon deshalb nicht so gut anwendbar, weil zu seiner Reinigung oft Thonerde angewendet wird, die durch die Manipulation im Grossen nicht vollkommen wieder weggeschafft werden kann. Der rohe Weinstein ist daher vorzuziehen.

Wird der Weinstein einer trockenen Destillation unterworfen, so erhält man mit brennzlichter Säure gemischtes Wasser *) empyreumatisches Oel, koh-

*) Wird diese hier erhaltene noch mit empyreumatischem Oel verunreinigte saure Flüssigkeit einer Rectification bey ge-

lenfaures und gekohltes Waſſerſtoffgas, und im Rückſtande der Retorte findet ſich eine ſchwarze Kohle, welche gröſsten Theils aus kohlenſaurem Kali beſteht. Man kann bey dieſer Deſtillation alle diejenigen Vorrichtungen und Handgriffe anwenden, welche ich bereits bey der trockenen Deſtillation thieriſcher Theile, um das kohlenſaure Ammonium (22.) zu erhalten, angegeben habe; doch muſs ich hier noch bemerken, daſs zur trokkenen Deſtillation des Weinſteins, wenn man auf das dabey zu erhaltende Kali beſonders Rückſicht nimmt, die Anwendung einer eiſernen Retorte nothwendig iſt, weil in einer gläſernen oder irdenen Retorte das Kali Gelegenheit hat, Kiefel- oder Thonerde in ſich aufzunehmen, auch iſt, bey der am angeführten Orte beſchriebenen Vorrichtung zur Deſtillation im Groſsen, der auf die mit der Retorte correſpondirende Kruke geſtülpte Kolben unnöthig, und nur in ſo fern braucht man ihn beyzubehalten, als man dadurch den Fortgang der Deſtillation genauer beobachten kann. Nach beendigter Deſtillation und der Abkühlung der Retorte nimmt man den kohligen Rückſtand aus derſelben heraus, übergieſst ihn mit gleichen Theilen ſeines Gewichts kaltem deſtillirten Waſſer, läſst dieſes 24 Stunden darüber ſtehen, ſcheidet hierauf die überſtehende klare Flüſſigkeit von dem kohligen ſchwarzen Bodenſatze durch ein doppeltes Filtrum ab, und dampft ſie in einem ganz reinen eiſernen Keſſel bis zur Trockene ab; das erhal-

lindem Feuer unterworfen, ſo erhält man den *Liquor pyro-tartaricus, ſeu ſpiritus tartari rectificatus.*

tene sehr reine kohlensaure Kali wird noch warm gröblich gepülvert, und in trockenen verstopften und verbundenen Gläsern aufbewahrt. Es kann höchstens einen unbedeutenden Gehalt an Thon- oder Kieselerde haben, da der Weinstein ausser der ihm eigenthümlichen Säure weiter keine enthält.

Alles, was über die trockene Destillation des Bernsteins (14.) gesagt worden ist, ist auch hier auf die Weinsteindestillation anwendbar, denn alle Produkte, welche jene Destillation liefert, werden auch hier erhalten, die Bernsteinsäure ausgenommen, welche nur aus dem Bernstein erhalten wird. Der Weinstein besteht aus Kali und Weinsteinsäure, letztere ist darin im Ueberschusse vorhanden. Durch die trockene Destillation wird die Weinsteinsäure zerlegt, sie besteht, wie alle vegetabilische Pflanzensäuren, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und diese Stoffe bilden, nach der bereits gegebenen Aetiologie, die verschiedenen schon angeführten Produkte; in der Retorte bleibt das Kali, welches sich mit einem Theil der entstandenen Kohlensäure verbunden hat, mit der aus der Weinsteinsäure abgeschiedenen Kohle zurück.

Ein eben so reines kohlensaures Kali erhält man durch die Verbrennung des Weinsteins in offenen Gefäsen.

Eine beliebige Menge rohen Weinstein schütte man in einen eisernen *) Schmelztiegel, welcher in

*) Irdene Schmelztiegel können hierzu, wie schon aus dem vorher gesagten erhellet, nicht angewendet werden, weil sonst das Kali mit Kiesel- und Thonerde verunreinigt werden würde.

Verhältnifs zu feiner Höhe fehr weit feyn mufs. Man fetze den Tiegel ins Feuer, und bringe ihn zum Rothglühen. Der Weinftein bläht fich fehr auf, und defshalb darf auch der Tiegel nur bis zur Hälfte damit angefüllt feyn. Um das Ueberfteigen der Maffe zu verhüten, durchrührt man fie zuweilen mit einem eifernen Spatel. Der Weinftein ftöfst im Anfange häufige erftickende Dämpfe aus, und endlich geräth er in Flamme. Man läfst ihn vollkommen ausbrennen, und hält den Tiegel noch fo lange im Feuer, bis die in demfelben befindliche fchwarze Salzmaffe gleichförmig fliefst. Hierauf gieft man fie in einen eifernen Keffel aus, bringt den Tiegel wieder ins Feuer, trägt eine neue Portion Weinftein hinein, und fährt damit fo lange fort, bis man eine hinlängliche Quantität der verkohlten Maffe erhalten hat. Man kocht diefelbe mit deftillirtem Waffer aus, fcheidet die klare wafferhelle Flüffigkeit von dem kohligen Rückftande durchs Filtrum ab, welche nun durch Evaporation im reinen eifernen Keffel zur Trockene gebracht wird. Man kann die Verbrennung des Weinfteins auch auf folgende Art anftellen. Man fülle lange Papiertuten mit Weinftein, jede kann ungefähr 4 bis 8 Unzen halten, man verfchliefse die Tuten feft, umwickele jede einzeln mit etwas Bindfaden, und befeuchte fie ein wenig. Man legt fie nun fchichtweife mit Kohlen in einen Ofen, fo, dafs die unterfte Lage der Kohlen auf den Roft kommt. Der Ofen kann auf diefe Art ganz damit angefüllt werden, doch mufs diefs fo gefchehen, dafs die Luft noch freyen Durchgang hat. Man entzünde nun die

Kohlen und laſſe ſie allmählich in Gluth kommen. Nach dem völligen Abbrennen derſelben finden ſich die Tuten und der in denſelben befindliche Weinſtein vollkommen verkohlt. Die Hitze darf nicht zu ſtark ſeyn, und bey zu lebhaftem Feuer muſs der Luftzug durch Verſchlieſsung der Ofenthür gehemmt werden, weil ſonſt das Kali in Fluſs kommt, mit der Kohlenaſche zuſammen ſchmelzt, und durch die derſelben beygemiſchten Erden und Metalloxyde, als Eiſen und Braunſteinoxyd, verunreinigt wird. Die verkohlten Tuten werden behutſam aus dem Ofen genommen, und durch Abblaſen völlig von der anhängenden Kohlenaſche gereinigt. Sie werden nun auf die ſchon beſchriebene Art ausgelaugt, und durch die Evaporation der filtrirten Flüſſigkeit wird ebenfalls ein ſehr reines Kali erhalten. In beiden Fällen wird die Weinſteinſäure zerſtört, und zwar weit ſchneller, als durch die trockene Deſtillation, weil hier der Sauerſtoff der atmoſphäriſchen Luft eine unvollkommene Verbrennung derſelben bewirkt. Vollkommen würde ſie verbrennen, wenn man den kohligen Rückſtand einer längeren Glühehitze ausſetzt, während welcher alle noch vorhandene Kohle verbrennen könnte, und dann würde als Rückſtand bloſs das reine kohlenſaure Kali bleiben. Der Sauerſtoff der atmoſphäriſchen Luft wirkt auf den Kohlen- und Waſſerſtoff, wodurch Kohlenſäure und Waſſer entſteht, welche entweichen, doch nimmt das ausgeſchiedene Kali einen Theil der Kohlenſäure in ſich, und bleibt daher in kohlenſaurem Zuſtande in Verbindung mit der Kohle,

welche wegen der zu früh unterbrochenen Verbrennung der Einwirkung des Sauerſtoffs entging, zurück. Es iſt beſonders bey der letzten Methode nothwendig, daſs noch ein Theil Kohlenſtoff unverbrannt bleibe, weil dieſer nicht nur zur Beybehaltung der Tutenform beyträgt, ſondern es würde auch durch die zu deſſen völliger Verbrennung nöthige Hitze das Kali in Fluſs kommen. Eben ſo muſs die Arbeit bey dem Verbrennen des Weinſteins im eiſernen Tiegel früher unterbrochen werden, denn bey zu lange fortgeſetzter Hitze würde das Zuſammenſchmelzen des eiſernen Tiegels zu befürchten ſeyn, indem das Kali hier als Fluſs beförderndes Mittel wirkt.

Durch die Behandlung des Weinſteins mit Salpeter kann ebenfalls, wenn nur dabey der Gebrauch aller irdenen Schmelzgefäſse vermieden wird, das kohlenſaure Kali in ſehr reinem Zuſtande erhalten werden. Nur muſs dazu der reinſte Salpeter angewendet werden, weil, wenn dieſer Salzſäure oder Schwefelſäure enthalten ſollte, auch das Kali damit verunreinigt ſeyn wird.

Man menge 2 Theile trockenen gepülverten rohen Weinſtein mit 1 Theil gepülverten ebenfalls vollkommen trockenen Salpeter, und trage dieſs Gemenge in einen geräumigen eiſernen Schmelztiegel, welcher bis zum Rothglühen erhitzt iſt. Das Eintragen darf nur in kleinen Portionen von ungefähr 1 Loth geſchehen, und nicht eher eine neue Portion zugeſetzt werden, bis die vorige vollkommen unter ſchwacher Detonation verglimmt iſt. Nach Beendigung der Arbeit wird die ſchwarze Maſſe aus dem Tiegel genom-

nommen, und wie gewöhnlich durch Waſſer ausgezogen.

Ein eiſerner Tiegel muſs hier aus den ſchon angeführten Gründen genommen werden, allein man hat hierbey, wenn der Tiegel nicht ſehr ſtark im Eiſen iſt, das Zuſammenſchmelzen deſſelben, wegen der durch die Detonation bewirkten Hitze, zu befürchten; es iſt daher folgende Methode dieſer auch in Hinſicht der Kohlenerſparniſs ſehr vorzuziehen. Man häufe das genannte ſehr trockene Gemenge in einer ganz reinen eiſernen Grape, oder auch im eiſernen Mörſer, pyramidal auf, doch darf die Pyramide keine Spitze, ſondern eine ausgehöhlte Fläche, haben; in dieſe Höhlung legt man eine glühende Kohle, und nachdem ſich das Gemenge vollkommen entzündet hat, nimmt man die Kohle, um Verunreinigung zu verhüten, wieder weg. Die Maſſe verglimmt nun allmählich mit ſehr ſchwacher Detonation, man läſst ſie vollkommen abbrennen, und wirft die ſchwarze Maſſe nach dem Erkalten in kaltes Waſſer, um das aus dem Weinſtein und Salpeter abgeſchiedene Kali auszuziehen. So wohl der Weinſtein als der Salpeter müſſen vor dem Mengen vollkommen getrocknet werden, weil ſonſt die Maſſe nicht gehörig ausbrennt, und unzerſetzter Weinſtein und Salpeter zurück bleibt.

Weit ſchneller und heftiger geht die Detonation vor ſich, wenn gleiche Theile Salpeter und Weinſtein genommen werden, und das Kali bleibt dann nicht mit Kohle gemengt, ſondern mit weiſser Farbe, zurück. Allein auf dieſem Wege wird man ſchwer-

lich ein reines kohlenfaures Kali erhalten können, weil, wegen der fehr ftarken Hitze, der eiferne Schmelztiegel fehr leicht in Flufs kommen kann; man mufs daher einen irdenen anwenden, aus welchem das Kali, während des Fliefsens, Thon und Kiefelerde aufnehmen wird. *) Die Detonation durch die Entzündung des Gemenges mit einer glühenden Kohle darf hier ja nicht vorgenommen werden, denn wegen der gröfsern Menge des vorhandenen Salpeters wird keine fchwache Detonation, fondern eine ftarke Explofion, Statt finden, welche, da diefe Operation zur Gewinnung des Kali's jederzeit mit grofsen Quantitäten vorgenommen werden mufs, mit der gröfsten Gefahr für den Arbeiter verbunden feyn wird. Der Salpeter befteht aus Kali und Salpeterfäure, die Beftandtheile der letztern find der Salpeterftoff und Sauerftoff. Diefer letztere hat eine nähere Verwandtfchaft zum Kohlen- und Waffer ftoff der Weinfteinfäure, als zum Salpeterftoff, er verbindet fich daher mit beiden erfteren, und es entfteht Kohlenfäure und Waffer, letzteres entweicht in Dunftgeftalt, erftere hingegen wird zum Theil von dem Kali aufgenommen, welches nun im kohlenfauren Zuftande erfcheint, der aus der Salpeterfäure abgefchiedene Salpeterftoff verbindet fich mit der Wärme und entweicht in Gasgeftalt. In

*) Bey der Anwendung eines Gemenges von gleichen Theilen Weinftein und Salpeter bleibt allemal ein Theil Salpeter unzerlegt und mit dem Kali verbunden. Man kann fich leicht davon überzeugen, dafs das auf diefem Wege bereitete Kali durch zugefetzte Schwefelfäure falpeterfaure Dämpfe fahren läfst. *H.*

dem Gemenge von einem Theil Salpeter zu 2 Theilen Weinſtein iſt nicht genug Salpeterſäure vorhanden, um allen in der Weinſteinſäure enthaltenen Kohlenſtoff in Kohlenſäure zu verwandeln; es bleibt daher ein Theil Kohlenſtoff zurück, und ertheilt der Maſſe eine ſchwarze Farbe, im zweyten Fall hingegen wird aller Kohlenſtoff zerſtört, und das Kali bleibt alſo weiſs zurück, in beiden Fällen wird ſo wohl das Kali aus dem Weinſtein als aus dem Salpeter abgeſchieden.

Das Kali wird zwar bey allen jetzt angegebenen Operationen im kohlenſauren Zuſtande erhalten, doch iſt es nicht völlig mit Kohlenſäure geſättigt. Denn durch die bey jeder Operation anzuwendende Hitze wird ein Theil der Kohlenſäure wieder ausgetrieben. Bey der Ausziehung des Kali's aus der Pottaſche findet zwar keine beträchtliche Hitze Statt, da dieſe beym Einkochen der Lauge die Temperatur des kochenden Waſſers nicht viel überſteigt, allein hier iſt dem Kali ſchon bey der Calcination der Pottaſche ein Theil Kohlenſäure entzogen worden. Die vollkommene Sättigung des Kali's mit Kohlenſäure gibt auch zugleich ein Mittel an die Hand, die geringſte Menge der ihm beygemiſchten Kiefel- und Thonerde abzuſcheiden, und daſſelbe, wenn es ſonſt keine Schwefel- und Salzſäure enthielt, vollkommen rein darzuſtellen.

Hermbſtädt *) gibt eine vortreffliche und ganz koſtenloſe Methode an, das Kali vollkommen

*) Berl. Jahrb. der Pharmacie 1797. S. 125., auch in deſſen Syſtem, Grundriſs der allg. Experimentalchem. 2. Aufl. 2. Bd. S. 67. C.

mit Kohlenſäure zu ſättigen. Man ſtellt das trockene Pulver deſſelben am beſten in einer flachen irdenen Schüſſel, welche etwa einen Zoll hoch damit bedeckt ſeyn kann, auf den Fufsboden eines ſtark bewohnten Zimmers. Durch die Reſpiration wird in einem ſolchen Zimmer ſehr viel Kohlenſäure erzeugt, welche nun von dem Kali eingeſogen wird. Nach einiger Zeit erſcheint das Kali feucht, und zerflieſst wol auch vollkommen, nach und nach wird es wieder trocken, und zeigt jetzt eine beträchtliche Gewichtszunahme. Zur vollkommenen Sättigung deſſelben werden 8 bis 12 Wochen erfordert. Man löſt nun das Salz, welches einen ſehr milden, von dem gewöhnlichen Kali ſehr verſchiedenen, Geſchmack hat, in kalten deſtillirtem Waſſer auf, es ſcheidet ſich dabey die vorher mit demſelben verbundene Kieſel- und Thonerde aus, welche durchs Filtrum abgeſchieden werden. Man evaporirt nun die Flüſſigkeit entweder bis zur Trockene, oder bis zum Kryſtalliſationspunkte, wo dann in der Kälte ſehr ſchöne tafelartige Kryſtalle anſchieſsen, die beträchtlich ſchwerer in Waſſer auflösbar ſind als das gewöhnliche Kali, welches ohne dieſs nicht zur Kryſtalliſation gebracht werden kann. Sonderbar iſt es, daſs das Kali im aufgelöſten Zuſtande weit ſchwerer ſich mit Kohlenſäure ſättigt, als wenn es trocken hingeſtellt wird.

Eine andere koſtſpielige Methode, das Kali vollkommen zu ſättigen, beſteht darin, daſs man entweder deſtillirtes Waſſer mit durch Schwefelſäure aus der Kreide entbundener Kohlenſäure ſättigt, und in dieſem Waſſer das Kali auflöſt, welches nun die Koh-

lenſäure daraus in ſich nimmt, oder daſs man in die Flaſchen des bey der oxydirten Salzſäure beſchriebenen Woulfiſchen Apparats (9.) eine Auflöſung des Kali's in deſtillirtem Waſſer bringt und die erſte Flaſche deſſelben mit einer Gasentwickelungsgeräthſchaft verbindet. In die Entbindungsgeräthſchaft bringt man mit Waſſer verdünnte Schwefelſäure, und ſchüttet hierzu etwas zerfloſſene Kreide, worauf das Gefäſs ſogleich wieder verſchloſſen werden muſs. Die Schwefelſäure verbindet ſich mit der Kalkerde, und die Kohlenſäure wird in Gasgeſtalt frey; ſie ſtreicht, da ſie keinen andern Ausweg findet, durch die in den Flaſchen befindliche Flüſſigkeit, und wird von dem Kali eingeſogen. Die Flüſſigkeit trübt ſich dabey mehrentheils ſehr ſtark, weil die vorher mit dem Kali verbundenen Erden abgeſchieden werden. Die filtrirte Flüſſigkeit enthält nun bloſs das reine kohlenſaure Kali, welches durch Evaporation und Kryſtalliſation dargeſtellt werden kann.

Die Eigenſchaften des gewöhnlichen Kali's ſind von denen des völlig mit Kohlenſäure geſättigten ſehr verſchieden. Erſteres zerflieſst an der Luft, und iſt zum Theil im Weingeiſt auflösbar, es hat einen ſehr ätzenden Geſchmack und die Auflöſung deſſelben, mit einer Säure geſättigt, treibt ſich ſehr ſtark, indem die von demſelben aufgelöſten Erden abgeſchieden werden. Alles dieſes rührt von dem demſelben beygemiſchten ätzenden Kali (56.) her. Das völlig mit Kohlenſäure geſättigte hingegen iſt an der Luft beſtändig, im Weingeiſt iſt es gar nicht, im Waſſer etwas ſchwerer auflöslich als das gewöhnliche. Sein

Geſchmack iſt milde und faſt gar nicht alkaliſch, es löſt ſich nicht nur vollkommen klar in deſtillirtem Waſſer auf, ſondern zeigt auch bey der Sättigung mit Säuren keine Trübung. Bey der Auflöſung in gewöhnlichem Brunnenwaſſer hingegen wird jedes kohlenſaure Alkali eine Trübung hervor bringen, denn das Brunnenwaſſer enthält Gyps, die Schwefelſäure verbindet ſich mit dem Alkali und die Kohlenſäure deſſelben bildet mit der Kalkerde einen Niederſchlag (kohlenſaure Kalkerde). Aus dem bereits geſagten laſſen ſich nun auch die Prüfungsmethoden ableiten, durch welche man ſich von der Reinheit des kohlenſauren Kali's, es ſey nun vollkommen mit Kohlenſäure geſättigt oder nicht, überzeugen kann. In deſtillirtem Waſſer muſs es ſich vollkommen klar auflöſen, und dieſe Auflöſung darf, wenn ſie mit einer Säure geſättigt wird, keinen Niederſchlag geben, dieſs zeigt die Gegenwart der Erden an. Die mit Eſſig oder reiner Salpeterſäure geſättigte Auflöſung darf mit der ſalpeterſauren Silberauflöſung (25.) keinen Niederſchlag geben, weil ſonſt Salzſäure vorhanden iſt. Eben ſo darf die ſalzſaure Barytauflöſung (26.) keinen Niederſchlag bewirken, denn dieſs beweiſt die Gegenwart der Schwefelſäure.

Syſtem. Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 1ſter und 2ter Theil, §. 414—418. 970—983. 1000—1004.

Pharmacologie von eben demſelben, 2ten Th. 2ter Bd. S. 58.

Praktiſche Verbeſſerungen chem. pharm. Operationen von D. J. F. A. Göttling, 1789. S. 243 u. 247.

Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbſtädt. 3ter Theil. 1808.

56) *Kali cauſticum. Alcali vegetabile cauſticum. Sal alcali cauſticus. Lapis cauſticus. Cauterium potentiale.* (Aetzendes Kali oder Pflanzenalkali. Kauſtiſches Alkali. Aetzſtein.)

In einem reinen eiſernen Keſſel löſe man 2 Theile reines kohlenſaures Kali (55.) mit 20 bis 25 Theilen Waſſer auf, in die zum Kochen gebrachte Auflöſung trage man nach und nach in kleinen Portionen 3 Theile gepülverte gut ausgebrannte Auſterſchalen oder weiſsen gebrannten Marmor*). Wenn alles eingetragen iſt, filtrire man die Flüſſigkeit und verſuche, ob dieſelbe noch mit Säuren aufbrauſet; iſt dieſs der Fall, ſo muſs noch etwas von dem gebrannten Auſterſchalenpulver hinzu geſetzt werden, bis eine kleine von der trüben Flüſ-

*) Gewöhnlicher gebrannter Kalk darf nicht genommen werden, weil dieſer mehrentheils einige Procente an Kieſel- und Thonerde enthält, welche von dem ätzenden Kali aufgelöſt worden ſind. Die Kreide iſt mehrentheils eiſenſchüſſig, und kann deſshalb ebenfalls nicht angewendet werden, weil der Eiſenkalk mit aufgelöſt wird. In den mehreſten Vorſchriften ſteht, daſs man die gebrannte Kalkerde vorher, ehe ſie in die kaliſche Lauge gebracht wird, mit Waſſer löſchen und zu einem Brey bringen ſoll. Allein dieſe Methode iſt nicht zu empfehlen, weil, wegen der ſehr feinen Zertheilung der Kalkerde, das Volumen derſelben weit gröſser, und hierdurch das Filtriren der Aetzlauge erſchwert wird, auch kann man nur mit Mühe durch häufiges Auslaugen mit vielem Waſſer alles Kali von dem auf dem Filtro zurück bleibenden Kalkbrey wegbringen. Wird hingegen die Kalkerde bloſs trocken gepülvert in die Kalianflöſung getragen, ſo zertheilt ſie ſich zwar auch ſehr fein, ſie iſt aber dann bey weitem nicht ſo voluminös, und die Filtration wird hierdurch ſehr erleichtert.

ſigkeit abfiltrirte Portion weder mit Säuren aufbrauſet, noch mit Kalkwaſſer eine Trübung zeigt. Man bringe die Flüſſigkeit nun auf ein leinenes Filtrum, wozu man ſich am beſten eines Spitzbeutels von weiſser Leinwand bedient. Im Anfange wird ſie nicht hell, ſondern durch die ſehr fein in derſelben vertheilte kohlenſaure Kalkerde getrübt durchlaufen. Man gieſst ſie ſo oft auf das Filtrum zurück, bis die groben Poren deſſelben durch die Kalktheilchen verſtopft ſind, wobey nun die Flüſſigkeit völlig klar ablaufen kann. Den im Beutel zurück gebliebenen Schlamm übergieſse man noch einige Male mit Waſſer, um alles anhängende ätzende Kali wegzubringen. Die geſammelte Flüſſigkeit dampfe man nun in einem blanken eiſernen Keſſel ſo weit ab, bis ein Ey auf derſelben ſchwimmt. Will man aber eine beſtimmte Concentration haben, ſo ſetze man die Evaporation ſo lange fort, bis ein 3 Unzen haltendes Glas 4 Unzen von der Lauge aufnimmt, welches alſo ein ſpec. Gewicht derſelben von 1333 anzeigen würde, und dieſe Concentration ſoll ſie nach Vorſchrift der neuen preuſs. Pharmacopoe haben, in welcher ſie unter dem Namen *Liquor Kali cauſtici* aufgeführt iſt. Mehrentheils erſcheint die Lauge nach dieſem Einkochen von neuem getrübt; man füllt ſie daher in Gläſer, welche mit eingeriebenen Stöpſeln genau verſchloſſen werden können, und läſst ſie eine Zeit lang ruhig ſtehen, wo ſie ſich dann abhellet, und einen Bodenſatz bildet, von dieſem wird ſie hell abgegoſſen, und zum Gebrauch in ſehr genau verſchloſſenen Gefäſsen aufbewahrt.

Will man das ätzende Kali in trockenen Zuſtand haben, ſo kocht man die hier erhaltene helle Flüſſigkeit ſo weit ein, bis ein auf ein kaltes Blech gebrachter Tropfen zur feſten Maſſe erſtarrt. Man gieſst ſie hierauf auf ein kaltes blankes Eiſenblech aus, und nachdem ſie erſtarrt iſt, hebt man ſie, in kleine Stücke zerſchlagen, in wohl verſchloſſenen Gefäſsen auf. Will man den Aetzſtein bereiten, ſo ſchüttet man in einen glühenden Schmelztiegel eine Quantität dieſes feſten Salzes. Es ſchmilzt ſehr leicht, das noch in ihr enthaltene Waſſer entweicht unter Aufſchäumen der Maſſe, wenn dieſe ganz ruhig wie Wachs oder Oel flieſst, gieſst man ſie in die bey der Bereitung des Silberätzſteins gebräuchliche Form, welche man vorher mit etwas Oel oder Fett ausgeſtrichen hat. Das erhaltene in Stangenform gebrachte Salz muſs noch warm in ein ebenfalls erwärmtes Glas gebracht werden, welches man, um das Anziehen der Feuchtigkeit aus der Luft zu verhüten, ebenfalls genau verſchloſſen halten muſs. Das ſo geſchmolzene Salz iſt nicht mehr als rein zu betrachten, denn während des Flieſsens hat es Thon- und Kieſelerde aufgenommen, doch iſt es bey ſeinem Gebrauch als Arzeneymittel deſshalb nicht fehlerhaft zu nennen.

Die Aetiologie der Operation iſt folgende. Die Kalkerde, wie wir ſie in der Natur unter irgend einer Geſtalt finden, iſt nicht rein, ſondern enthält jederzeit Kohlenſäure und Kryſtalliſationswaſſer. Beides kann ihr durchs Brennen entzogen werden, und in dieſem kohlenſäurefreyen Zuſtande iſt ſie im

Waſſer in geringer Menge auflöslich, worauf die Bereitung des Kalkwaſſers beruht. Die Erſcheinungen bey dem Löſchen des gebrannten Kalkes mit Waſſer ſind uns ſchon aus dem gemeinen Leben bekannt, er erhitzt ſich ſehr ſtark und zerfällt in Pulver. Die Urſachen ſind folgende. Zu der Kryſtalliſation der Salze und Erden wird das Waſſer erfordert, dieſes aber iſt in ihnen nicht in dem Zuſtande des Waſſers, ſondern in wärmefreyem Zuſtande als Eis vorhanden. Die gebrannte Kalkerde zeigt ein groſses Beſtreben, ſich von neuem mit einer gewiſſen Menge Waſſer zu verbinden. Wird ſie alſo mit Waſſer übergoſſen, ſo nimmt ſie daſſelbe in ſich; da es aber nun in den Zuſtand des Eiſes übergeht, ſo muſs natürlich der Wärmeſtoff, welcher ihm die flüſſige Form gab, abgeſchieden werden, und dieſer bewirkt die Erhitzung, hierdurch erhält aber die Kalkerde bloſs das Kryſtalliſationswaſſer, nicht aber die Kohlenſäure, wieder. Wird hingegen gebrannte Kalkerde in die Auflöſung eines kohlenſauren Alkali's gebracht, ſo erhält ſie hierdurch nicht nur das Kryſtalliſationswaſſer, ſondern auch die Kohlenſäure wieder, welche ſie dem Alkali entzieht, und letzteres wird nun durch den Verluſt ſeiner Kohlenſäure ätzend. Die Proben mit Säure oder Kalkwaſſer, durch welche man die vollkommene Ausſcheidung der Kohlenſäure aus dem Kali erfährt, ſind nun leicht erklärbar. Vollkommen ätzendes Kali kann bey ſeiner Verbindung mit Säuren nicht mehr aufbrauſen, weil die das Schäumen verurſachende Kohlenſäure nicht mehr vorhanden iſt; das Brauſen beweiſt alſo noch einen Ge-

halt an Kohlenſäure. Ganz ätzendes Alkali, mit Kalkwaſſer gemiſcht, kann keine Trübung hervor bringen, hat es aber noch einen Rückhalt an Kohlenſäure, ſo wird ihm dieſe von der im Waſſer aufgelöſten Kalkerde entzogen, welche nun als kohlenſaure Kalkerde im Waſſer unauflöslich wird und daher die Trübung verurſacht. Doch darf die Aetzlauge auch mit der Auflöſung eines kohlenſauren Alkali's keine Trübung erleiden, ſonſt iſt die gebrannte Kalkerde im Ueberfluſs zugeſetzt, und daher ein Theil derſelben von der Flüſſigkeit aufgelöſt worden. Die Urſache der in dieſem Fall entſtehenden Trübung ergibt ſich aus dem bereits geſagten von ſelbſt.

Die Bereitung eines vollkommen reinen ätzenden Alkali's gehört unter die ſchwierigſten Arbeiten, beſonders wenn daſſelbe im trockenen Zuſtande dargeſtellt werden ſoll. Wegen ſeines groſsen Beſtrebens, ſich mit Kohlenſäure zu verbinden, nimmt es dieſelbe ſchon während der Evaporation in ſich auf, und will man dieſs verhüten, ſo muſs die Wäſsrigkeit aus einer Retorte davon abgezogen werden, hier hat aber das ätzende Alkali Gelegenheit, die Kieſelerde des Glaſes aufzulöſen, und ſo wird man es zwar von Kohlenſäure frey, aber mit Kieſelerde verunreinigt erhalten, irdene Gefäſse bieten ihm nebſt der Kieſelerde auch die Thonerde dar. In völlig blanken nicht roſtigen eiſernen Gefäſsen kann die Lauge zwar ohne Nachtheil concentrirt, aber nicht bis zur vollkommenen Trockene gebracht werden, weil das trockene Salz beym Schmelzen auch das Eiſen auf-

löft. Um daher vor aller Verunreinigkeit gefichert zu feyn, können keine andere als filberne oder goldene Gefchirre angewendet werden. Doch ift hier blofs die Rede von der chemifchen Reinheit diefes Salzes. Zum medizinifchen Gebrauch ift es hinlänglich, wenn man fich zu feiner Bereitung eines reinen, nicht Kiefel- und Thonerde haltenden, kohlenfauren Alkali's bedient, und die Aetzlauge in einem reinen eifernen Keffel einkocht; die geringe Menge der während diefer Arbeit von neuem hinzu getretenen Kohlenfäure ift nicht nachtheilig.

Die Bereitung des ätzenden Natrums ift von der des ätzenden Kali's nicht verfchieden.

Das ätzende Kali ift im Waffer fehr leicht auflöslich und zieht die Feuchtigkeit der Luft fehr begierig an. Bey hinlänglicher Concentration feiner Auflöfung ift es in ftrenger Kälte kryftallifirbar. In Weingeift ift es ebenfalls auflöslich. Die wäfferichte Auflöfung deffelben, fo wie auch das feffe etwas feuchte Salz, zeigt einen laugenhaften Geruch. Sein Gefchmack ift äufserft ätzend. Es ift ein kräftiges Auflöfungsmittel mehrerer vegetabilifchen und thierifchen Subftanzen, daher darf auch zum Durchfeihen der Lauge kein wollenes Zeug angewendet werden, weil diefes davon zerfreffen wird. Mit den vegetabilifchen und thierifchen Fetten bildet es bekanntlich die Seifen, welche aber keine fo feffe Confiftenz als die mit Natrum bereiteten haben.

Ein reines ätzendes Kali hat eine weifse wenig ins Gelbe fallende Farbe, fo auch die Auflöfung deffelben. Es mufs fich vollkommen in deftillirtem Waf-

ſer auflöſen und dabey keine Flocken abſetzen, welche vom Kieſelgehalt herrühren. Mit Säuren geſättigt darf es aus eben dem Grunde keinen Niederſchlag geben. Die Prüfungsmethoden auf Kohlenſäuregehalt ſind bereits angegeben worden.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ter Theil 2ter Band. S. 64.

Handbuch der Chemie von eben demſelben, 1ſter Theil, §. 433—437.

Handbuch der Apothekerkunſt von J. F. Weſtrumb. §. 584—587.

Syſtem. Grundriſs der allgem. Experimentalchemie von D. S. F. Hermbſtädt, 2te Auflage, 2ter Band, S. 25. etc.

Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie etc. von D. S. F. Hermbſtädt, 3ter Theil. 1808.

## 57) *Kali ſulphuratum, Hepar Sulphuris.* (Geſchwefeltes Kali. Schwefelleber.)

Die Verbindung des Schwefels mit den Alkalien kann man auf trockenem und naſſem Wege erhalten.

Man menge einen Theil Schwefel mit 2 Theilen kohlenſaurem Kali (55.). Man fülle mit dem Gemenge einen Schmelztiegel bis zur Hälfte, und ſetze denſelben einem mäſsigen Schmelzfeuer aus, wobey man ihn, um die Verflüchtigung und Verbrennung des Schwefels zu verhüten, gut bedeckt halten muſs. Im Anfange der Schmelzung ſchäumt die Maſſe ſtark auf, welches von der aus dem Kali entweichenden Kohlenſäure herrührt. Der Tiegel wird ſo lange im Feuer erhalten, bis alles gleichförmig

und ruhig fliefst; worauf man die fliefsende Maffe auf eine ſteinerne vorher erwärmte und mit etwas Fett beſtrichene Steinplatte oder in einen eben ſo vorgerichteten eiſernen Mörſer oder Keſſel ausgiefst. Die erhärtete leberbraune Maſſe wird wegen ihrer leichten Zerfliefsbarkeit an der Luft noch warm gröblich zerſtofsen, und in gut verſchloſſenen Gläſern aufbewahrt.

Auf eben dieſe Art kann auch das *Natrum ſulphuratum* bereitet werden; ſo wie überhaupt alles, was hier über das *Kali ſulphuratum* geſagt wird, auch auf jenes anwendbar iſt.

Man kann zur Bereitung der geſchwefelten Alkalien auch die ätzenden anwenden, welche, mit gleichen Theilen Schwefel zuſammen geſchmolzen, die Verbindung mit dem Schwefel weit ſchneller und inniger eingehen.

Wenn man 6 Theile völlig trockenes ſchwefelſaures Kali (*tart. vitriolatus*) oder Natrum (Glauberſalz) mit 1 Theil Kohlenſtaub mengt, und dieſs Gemenge einem ſtarken Glühefeuer ſo lange ausſetzt, bis das Aufſchäumen der Maſſe nachgelaſſen hat, und dieſe ganz gleichförmig fliefst, ſo erhält man ebenfalls eine Verbindung des Schwefels mit dem Alkali, welche ſich von der nach der erſten Vorſchrift bereiteten bloſs in ſo fern unterſcheidet, als ſie etwas Kohle in ihrer Miſchung enthält, welche auch in die wäſſerichte Auflöſung derſelben mit eingeht, und dieſer eine grüne Farbe ertheilt, da hingegen die Auflöſung eines reinen geſchwefelten Alkali's, beſonders wenn ſie concentrirt iſt, mit dunkelrother

Farbe erſcheint. Doch ſcheidet ſich die Kohle, wenn die Auflöſung eine Zeit lang ruhig ſtehen bleibet, in ſchwarzgrünen Flocken vollkommen aus, und das aufgelöſte geſchwefelte Alkali iſt dann von dem nach der erſten Vorſchrift bereiteten bloſs in ſo fern verſchieden, als es weniger Schwefel enthält.

Auf dem naſſen Wege laſſen ſich die geſchwefelten Alkalien folgender Maſsen bereiten.

Man bringe eine beliebige Menge einer ätzenden alkaliſchen Lauge (56.) in einem eiſernen Keſſel zum Kochen, hierauf ſetze man in kleinen Portionen gut ausgewaſchene Schwefelblumen hinzu. Man fährt damit ſo lange fort, bis ſich die letzte Quantität des eingetragenen Schwefels nach 10 Minuten langem Kochen nicht auflöſt, welches ein Beweis der vollkommenen Sättigung der Lauge mit Schwefel iſt. Die Auflöſung hat eine dunkelblutrothe Farbe und einen den faulen Eyern ähnlichen Geruch. Man filtrirt ſie nun durch Löſchpapier, welches auf ausgeſpannter weiſser Leinwand ausgebreitet iſt, und je nach dem man nun das Alkali in flüſſiger oder trockener Geſtalt haben will, hebt man entweder die filtrirte Lauge in gut verſchloſſenen Flaſchen auf, oder man kocht ſie bey ſchnellem Feuer bis zur Trocknifs ein. Dieſes Einkochen der Lauge muſs deſshalb ſchnell geſchehen, weil ſie durch die Einwirkung der Luft eine Zerſetzung erleidet, welches beſonders hier, da ſie im Keſſel der Luft nicht nur eine groſse, ſondern während des Kochens auch immer erneute, Oberfläche darbietet, ſehr leicht geſchiehet.

Alles, was hier über die Bildung und die Beſtandtheile der geſchwefelten Alkalien zu ſagen wäre, iſt bereits ſehr weitläuftig bey der Bereitung der geſchwefelten Kalkerde (*Calcarea ſulphurata* No. 28.) erörtert worden, denn alles, was daſelbſt über die Verbindung des Schwefels mit der Kalkerde geſagt worden iſt, iſt auch auf die geſchwefelten Alkalien anwendbar. Es bleibt mir alſo hier blos noch übrig, die Eigenſchaften der geſchwefelten Alkalien anzuführen.

Die geſchwefelten Alkalien ſind im Waſſer nicht nur ſehr leicht auflöslich, ſondern ziehen auch die Feuchtigkeit aus der Luft an und zerflieſsen. Die durchs Zuſammenſchmelzen bereiteten löſen ſich nicht immer vollkommen in Waſſer auf, da, wegen des ſehr verſchieden vorgeſchriebenen Verhältniſſes des Schwefels zu dem Alkali, letzteres, wenn der Schwefel im Uebermaſs vorhanden iſt, denſelben nicht vollſtändig während des Fluſſes auflöſen kann; in dieſem Fall wird alſo ein Theil Schwefel blos mechaniſch eingemengt ſeyn, welcher nun bey der Auflöſung zurück bleibt, es iſt deſshalb die Bereitung auf naſſem Wege vorzüglicher.

Völlig trockene geſchwefelte Alkalien haben keinen Geruch, ſo bald ſie aber nur etwas Feuchtigkeit aus der Luft angezogen haben, zeigen ſie den bekannten Geruch des Schwefelwaſſerſtoffs (24.).

Aus den bey der geſchwefelten Kalkerde angeführten Gründen werden ſie durch die Einwirkung der atmoſphäriſchen Luft vollkommen zerſetzt. Es

ſchei-

ſcheidet ſich aus der Auflöſung derſelben Schwefel ab, und die überſtehende Flüſſigkeit enthält endlich bloſs ſchwefelſaures und kohlenſaures Alkali, wobey ſie farbenlos und nur durch den ausgeſchiedenen Schwefel getrübt erſcheint, auch hat ſie hierbey allen Geruch nach Schwefelwaſſerſtoff verloren. Die trockenen geſchwefelten Alkalien verändern bey dieſer Zerſetzung durch die Luft ihre leberbraune Farbe, zuerſt in grünlich ſchwarz, hierauf in grau, und endlich werden ſie vollkommen weiſs, nun ſind ſie aber auch keine geſchwefelten Alkalien mehr, ſondern eine bloſse Salzmiſchung aus ſchwefelſaurem und kohlenſauren Alkali, welchen noch der bey der Zerſetzung ausgeſchiedene Schwefel beygemengt iſt. Sie ziehen natürlich nun keine Feuchtigkeit aus der Luft mehr an, und geben eine waſſerhelle, geruchloſe Auflöſung, wobey ſich der Schwefel ausſcheidet.

Aus dieſen ergeben ſich nun auch die Kennzeichen eines friſch und gut bereiteten geſchwefelten Alkali's. Es muſs nämlich eine dunkel gefärbte Auflöſung bilden, welche den Geruch nach faulen Eyern zeigt, der bey dem Zuſatz einer Säure noch ſtärker wird, wobey zugleich Schwefel niederfällt, und die Flüſſigkeit ſtark aufſchäumt. Ein trockenes geſchwefeltes Alkali muſs eine friſche leberbraune Farbe beſitzen, und ſich vollkommen im Waſſer auflöſen.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band, S. 180.

Deſſen Handbuch der Chemie, 1ſter Theil 1794. §. 583—604.

Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbſtädt, 3ter Theil, 1808.

58) *Kali tartaricum, Tartarus tartarisatus, Alcali vegetabile tartarisatum, Sal vegetabilis.* (Weinsteinsaures Kali, tartarisirter Weinstein.)

Eine beliebige Menge reines kohlensaures Kali (55.) löse man in einem zinnernen Kessel in 8 bis 10 Theilen Wasser auf, und trage, nachdem die Auflösung bis zum Kochen erhitzt worden ist, unter beständigem Umrühren derselben mit einem hölzernen Spatel löffelweise fein gepülverte Weinsteinkrystalle hinzu. Es entsteht jedesmal ein lebhaftes Aufbrausen. Wenn durch Zusatz von Weinstein kein Aufbrausen mehr erfolgt, so ist die Arbeit beendigt. Man filtrire nun die Flüssigkeit durch, über Leinwand ausgebreitetes, Löschpapier, wobey auf dem Filtro nicht nur der vielleicht im Ueberschuss zugesetzte Weinstein, sondern zugleich ein erdichtes Pulver mit schmutzigem Schlamm, zurück bleibt. Man läst die filtrirte Flüssigkeit eine Nacht durch an einem kalten Orte stehen, wo dann mehrentheils kleine Krystalle anschiessen, welche theils durch die Kochhitze aufgelöster im Ueberschuss zugesetzter Weinstein, theils aber auch weinsteinsaure Kalkerde, sind. Die klare Flüssigkeit wird abgegossen, und in einem zinnernen Kessel bey, gegen das Ende, sehr schwachem Feuer zur Trocknis abgeraucht. Man muss hierbey durch Rühren das Anhängen des Salzes an den Kessel zu verhüten suchen, weil sonst dasselbe nicht nur eine schmutzige Farbe erhält, sondern auch das Schmelzen des Kessels befürchten läst. Ueberhaupt thut man wohl,

das Salz im Keſſel nicht zur vollkommenen Trockene zu bringen, ſondern daſſelbe, wenn es noch feucht, doch aber ſchon bröcklig iſt, heraus zu nehmen, und auf, mit Papier belegten, Sieben in zollhohen Lagen noch einige Tage in den Trockenofen zu ſtellen. Man erſpart hier nicht nur die ſehr beſchwerliche Arbeit, das Salz, beſonders in groſsen Quantitäten, im Keſſel völlig zu trocknen, ſondern man erhält es auch von weiſserer Farbe. Da es die Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, ſo muſs es in gut verbundenen Gläſern aufbewahrt werden.

Die Lauge, welche bey der Bereitung der Weinſteinſäure (17.) von der weinſteinſauren Kalkerde abgegoſſen wird, liefert, nachdem ſie filtrirt worden iſt, ebenfalls ein ſehr reines weinſteinſaures Kali.

Es iſt bereits bey der Weinſteinſäure erörtert worden, daſs der Weinſtein ſo wohl im rohen als gereinigten Zuſtande kein vollkommenes Neutralſalz iſt, ſondern daſs in ihm die Säure vorwaltet. Er iſt daher fähig, noch eine Quantität Kali in ſich aufzunehmen, und dann ein vollkommenes Neutralſalz darzuſtellen. Setzt man alſo der kohlenſauren Kaliauflöſung Weinſteinkryſtalle zu, ſo nimmt es die überſchüſſige Säure daraus in ſich, und die Kohlenſäure wird unter Aufbrauſen ausgetrieben. Der erdichte Niederſchlag, welcher ſich jederzeit bey dieſer Sättigung des Weinſteins zeigt, iſt nach den Unterſuchungen des Bürgers Vauquelin *) weinſtein-

*) Allgemeines Journal der Chemie von D. A. N. Scheerer, 3ten Bandes 15tes Heft, S. 322—331.

saure Kalkerde, welche so wohl dem rohen als dem gereinigten Weinstein beygemischt ist. Vauquelin's Erfahrungen zeigen, dass ersterer davon 16, letzterer hingegen nur 7 Procent enthalte. Da aber bey der Reinigung des Weinsteins Thonerde angewendet wird, so enthält er im gereinigten Zustande auch diese, sie wird bey der Sättigung mit Kali ausgeschieden, und bildet den schmutzigen Schlamm, welcher auf dem Filtro zurück bleibt. Die weinsteinsaure Kalkerde ist in kochendem Wasser nicht ganz unauflöslich, und deshalb wird auch jederzeit die Lauge, wenn sie besonders sehr verdünnt ist, einen beträchtlichen Theil desselben aufgelöst enthalten, welcher sich aber in der Kälte mit dem überschüssigen Weinstein zugleich heraus krystallisirt. Kocht man aber die Lauge sogleich bis zur Trocknifs ein, so bleiben diese Salze mit dem weinsteinsauren Kali gemischt, welches sich nun im kalten Wasser nicht vollkommen klar auflöst.

Das reine weinsteinsaure Kali braucht zu seiner Auflösung bey der mittleren Temperatur des Dunstkreises nicht mehr als höchstens 2 Theile Wasser. Auch der Weingeist löst es auf, und aus dieser Auflösung ist es in der Kälte leicht krystallisirbar, wenn die Auflösung kochend gemacht wurde. Auch die wässerichte sehr concentrirte Auflösung krystallisirt bey niederer Temperatur.

Die Krystalle, so wie das durch Abrauchen zur Trockene gebrachte Salz, ziehen sehr leicht die Feuchtigkeit aus der Luft an. Im Feuer ist das Salz leicht zerstörbar, indem die Säure desselben zersetzt wird,

und das Kali im kohlenſauren Zuſtande zurück bleibt.

Die merkwürdigſte Eigenſchaft deſſelben, auf welche hauptſächlich der Arzt bey deſſen Verordnung Rückſicht zu nehmen hat, iſt, daſs es faſt durch jede, auch die ſchwächſte, Säure ſogar durch einige Neutral- und Mittelſalze zerſetzt wird. Wegen der groſsen Neigung der Weinſteinſäure, ſich im Ueberſchuſs mit dem Kali zu verbinden, hängt ihr das den Weinſtein vollkommen neutraliſirende Kali nur ſehr ſchwach an, und beym Zuſatz einer Säure verläſst es die Weinſteinſäure, um ſich mit jener zu verbinden, wodurch nun wieder Weinſtein erzeugt wird, welcher ſich mehrentheils, wenn die Auflöſung concentrirt iſt, wegen ſeiner ſchweren Auflösbarkeit ausſcheidet. Die erdichten Mittelſalze ſetzen ihre Säure an das neutraliſirende Kali ab, und die nun im ausgeſchiedenen Weinſtein vorhandene freye Säure verbindet ſich mit der ausgeſchiedenen Erde; es werden alſo hier aus zwey zuſammen gemiſchten Salzen drey, vielleicht auch vier, entſtehen. Ich wähle als Beyſpiel die ſchwefelſaure Talkerde (Bitterſalz). Die Schwefelſäure verbindet ſich zuerſt mit einem Theil des Kali's, zu ſchwefelſaurem Kali, hierdurch entſtand Weinſtein, welcher ſeine überſchüſſige Säure an die ausgeſchiedene Talkerde abſetzt, wodurch die ſchwer auflösliche weinſteinſaure Talkerde entſteht. Durch den Verluſt an Säure wird ein Theil des Weinſteins n den vollkommen neutraliſirten Zuſtand verſetzt, und bildet alſo von neuem etwas weinſteinſaures

Kali. Die Verbindungen der Säuren mit dem Ammonium und dem Natrum zerfetzen das weinfteinfaure Kali ebenfalls.

Wenn diefes Salz gut bereitet ift, fo mufs es fich aus dem fchon angegebenen Grunde vollkommen klar im Waffer auflöfen. Die Auflöfung darf weder das geröthete Lackmufspapier (3. Anmerkung) blau, noch das blaue roth färben. Im erften Fall enthält es prädominirendes Kali, im zweyten nicht gefättigten Weinftein, und dann löft es fich auch nicht klar auf. Im reinen Zuftande ift es vollkommen weifs. Mehrentheils rührt feine fchmutzig gelbe Farbe von der Bereitung in eifernen Keffeln, und von zu ftarker Feuerung gegen das Ende der Evaporation, her.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band, S. 126.

Syftem. Handbuch der Chemie von eben demfelben, 2ter Th. §. 1007 — 1010.

Hermbftädts Grundrifs der theoret. und experimentellen Pharmacie, 3ter Theil, 1808.

59) *Liquor ammonii acetici, fpiritus Mindereri, liquor Mindereri, mixtura falina volatilis, fpiritus ophthalmicus Mindereri.* (Eflfigfaures Ammonium, Minderers Geift.)

Die neue preufs. Pharmacopoe gibt hierzu folgende verbeffefte Vorfchrift.

Drey Unzen kohlenfaures Ammonium (21.) fättige man mit concentrirtem Eflig (1.). Es

werden hierzu gewöhnlich 10 bis 11 Unzen verbraucht. Ist die Flüssigkeit so vollkommen gesättigt, dass sie weder das geröthete noch blaue Lackmuspapier verändert, so setze man noch so viel destillirtes Wasser hinzu, dass das ganze 24 Unzen wiegt. Man sieht leicht ein, dass man auf diese Art einen immer gleich concentrirten Liquor erhalten muss, da, wie aus der Bereitung des concentrirten Essigs erhellt, auch dieser immer von gleicher Stärke ist. Die gewöhnliche Methode, dieses Medicament zu bereiten, besteht darin, dass man destillirten Essig entweder mit concretem kohlensauren Ammonium, oder wol gar mit *Liquor ammon. carb. aquos.* (60.) sättigt. Aber die sehr geringe Menge der im destillirten Essig vorhandenen Säure, welche noch dazu von so verschiedener Concentration ist, beweist, dass ein so bereiteter *Liquor ammon. acet.* nicht nur sehr schwach, sondern auch von sehr verschiedener Stärke seyn muss. Herr Löwe hat eine Methode angegeben, diesen Liquor durch doppelte Wahlverwandtschaft zu bereiten. Nach ihm werden vier Unzen kohlensaures Kali mit destillirtem Essig gesättigt; die Flüssigkeit wird bis 36 Unzen abgedampft, und in einer Retorte auf zwey Unzen Salmiak gegossen. Man legt eine Vorlage vor, verklebt die Fugen genau, und destillirt alles bis zur Trockene über. Das Destillat ist der bezweckte Liquor, welcher aber mehrentheils, wenn die Destillation bis zur völligen Trockene fortgesetzt wurde, etwas brandicht riecht, und auch noch freyes Ammonium enthält, welches mit destillirtem Essige vollends gesät-

tigt werden mufs. Es verbindet ſich bey dieſer Operation die Salzſäure des Salmiaks mit dem Kali, hierdurch wird die Eſſigſäure frey, verbindet ſich mit dem ebenfalls frey gewordenen Ammonium zu eſſigſaurem Ammonium, welches wegen ſeiner Flüchtigkeit in Verbindung mit den Waſſerdämpfen herüber geht, da hingegen das ſalzſaure Kali in der Retorte zurück bleibt. Doch iſt eine ſchnelle und ſtarke Feuerung nothwendig, und die Flüſſigkeit in der Retorte mufs immer ſtark kochen, wenn alles eſſigſaure Ammonium mit den Waſſerdämpfen zugleich übergehen ſoll; denn bey gelindem Feuer bleibt ein Theil deſſelben zurück, welcher ſich, nachdem alle Flüſſigkeit übergegangen iſt, ſublimirt, und in ſchönen ſternförmig aus einander laufenden Strahlen im Retortenhalſe anſetzt. Zugleich aber ſcheint ein Theil dieſes Salzes durch die Hitze zerſetzt, und deſſen Eſſigſäure zerſtört zu werden. Dieſs zeigt nicht nur der brandige Geruch des Deſtillats, ſondern auch das mehrentheils ſchwach gelbbraun gefärbte, in der Retorte rückſtändige, ſalzſaure Kali, ſo wie auch das freye Ammonium, welches faſt immer vorhanden iſt. Es iſt daher die Vorſchrift der neuen preufs. Pharmacopoe dieſer letztern weit vorzuziehen.

Das eſſigſaure Ammonium, welches man bey allen dieſen Arbeiten im aufgelöſten Zuſtande erhält, iſt auch im Weingeiſt auflöslich. Es kryſtalliſirt aus ſeiner wäſſerichten Auflöſung ſehr ſchwer, und ohne Evaporation nur dann, wenn das kohlenſaure Ammonium mit concentrirter Eſſigſäure

geſättigt, und dieſe Auflöſung in die Kälte geſtellt wird. Es ſchieſst in ſpieſsichten Kryſtallen an. Will man es durch die Evaporation ſeiner Auflöſung zum Kryſtalliſiren bringen, ſo iſt dieſs mit ſehr vielem Verluſt verknüpft, weil ſich ein Theil des Salzes verflüchtigt. Die Kryſtalle ziehen ſehr leicht Feuchtigkeit aus der Luft an. Ihr Geſchmack iſt ſtechend und etwas urinös, eben ſo die Auflöſung. In concreter Form kann man dieſs Salz in wiſſenſchaftlicher Hinſicht am leichteſten und wohlfeilſten darſtellen, wenn man einen Theil Salmiak mit zwey Theilen Bleyzucker (3.) genau mengt, und einer Sublimation unterwirft; doch erſcheint es beſonders gegen das Ende der Arbeit wegen der leichten Zerſetzbarkeit der Eſſigſäure mit gelber Farbe. Es verbindet ſich hier die Salzſäure mit dem Bleyoxyd zu ſalzſaurem Bley, die Eſſigſäure und das Ammonium hingegen bilden das verlangte Salz, welches wegen Mangel an Wäſsrigkeit ſich in concreter Geſtalt ſublimirt.

Ein gut bereiteter *Liquor ammon. acetici* darf das geröthete Lackmuſspapier nicht blau färben, weil ſonſt freyes Ammonium vorhanden iſt. Iſt der Liquor vorher etwas erwärmt worden, ſo darf es das blaue Lackmuſspapier auch nicht roth färben, ſonſt prädominirt die Eſſigſäure. Doch muſs er bey dieſer Probe vorher erwärmt werden, weil, wenn derſelbe durch die Sättigung des kohlenſauren Ammoniums mit Eſſig erhalten würde, leicht ein Theil der entweichenden Kohlenſäure in der Flüſſigkeit bleiben könnte, welche nun die Röthung bewirkt,

die aber durch die Erwärmung der Flüſſigkeit ausgetrieben wird. Die ätzenden und kohlenſauren Alkalien, ſo wie auch die ätzende Kalkerde, zerlegen dieſes Salz, indem ſie ſich mit der Eſſigſäure verbinden, wodurch das Ammonium ausgeſchieden wird. Umgekehrt wird es auch von den mehreſten Säuren zerlegt, welche ſich mit dem Ammonium verbinden und die Eſſigſäure ausſcheiden.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band, S. 136.

Handbuch der Chemie von eben demſelben 2. Theil 1794. §. 1960—1962.

Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbſtädt, 3ter Theil. 1808.

60) *Liquor ammonii carbonici aquoſus, Spiritus ſalis ammoniaci ſimplex, ſeu aquoſus.* (Gemeiner Salmiakgeiſt, wäſsrichter Salmiakgeiſt.)

Es iſt dieſs bloſs eine Auflöſung des kohlenſauren Ammoniums (21.) im Waſſer. Man vereinigt die Ausſcheidung des Ammoniums aus dem Salmiak mit der Auflöſung deſſelben in einer Arbeit, indem man bey der Bereitung des kohlenſauren Ammoniums Waſſer zuſetzt. Doch kann die Zerlegung des Salmiaks, aus nachher anzuführenden Gründen, hier nicht mit Kreide unternommen werden, ſondern man bedient ſich gewöhnlich dazu des kohlenſauren Kali's, deſſen Stelle auch das Natrum vertreten könnte, wenn dieſes nicht koſtbarer wäre. Die Vorſchrift der neuen preuſs. Pharmacopoe iſt folgende.

Einen Theil Salmiak und anderthalb Theile kohlenfaures Kali übergiefse man in einer Retorte mit vier Theilen gemeinem Waffer. Die Retorte wird ins Sandbad gelegt, und mit einer Vorlage luftdicht verbunden. Man gibt im Anfang fchwaches, nach und nach bis zum Kochen der Flüffigkeit verftärktes, Feuer. Das Ammonium, welches flüchtiger als das Waffer ift, geht zum Theil fchon vor dem Kochen in Dunftgeftalt über, und überzieht die inneren Wände der Vorlage mit einer Salzkrufte. Indem aber nach einiger Zeit das Waffer herüber geht, löft es das feffe Salz auf, die Deftillation wird bis zur Trockene fortgefetzt, und der erhaltene wäfferichte Salmiakgeift in gut verbundenen Gläfern aufbewahrt, im Rückftand der Retorte findet fich falzfaures Kali (Digeftiv-Salz).

Es ift nicht nothwendig, zur Ausfcheidung des Ammoniums gereinigtes Kali anzuwenden, man kann dazu eben fo gut auch Pottafche nehmen, nur bleibt dann das falzfaure Kali mit den der Pottafche beygemifchten fremden Salzen verunreinigt zurück.

Es verbindet fich bey diefer Operation die Salzfäure des Salmiaks mit dem Kali zu falzfaurem Kali. Aus dem Kali wird die Kohlenfäure, und aus dem Salmiak das Ammonium abgefchieden, beide treten zufammen und bilden das kohlenfaure Ammonium, welches verflüchtigt und von dem übergehenden Waffer aufgelöft wird. Man kann diefes Salz zwar, wie bey feiner trockenen Ausfcheidung (21.) gezeigt worden ift, durch die Zerlegung des Salmiaks mittelft der Kreide, gewinnen, aber es wird

hierzu eine höhere Temperatur als die des kochenden Waſſers erfordert. Hier aber erlaubt das gegenwärtige Waſſer keine höhere Temperatur, indem es allen Wärmeſtoff verſchluckt, und dadurch verflüchtigt wird. Man würde daher ſtatt des Salmiakgeiſtes nur deſtillirtes Waſſer erhalten. Zwar wird, wenn alles Waſſer herüber gegangen iſt, das trockene Gemenge durch die jetzt ſtärker werdende Hitze zerlegt und kohlenſaures Ammonium gebildet werden, doch würde dieſe Methode keine Nachahmung verdienen, weil man mit weniger Feuerungsaufwand das Ammonium trocken ſublimiren, und es dann in deſtillirtem Waſſer auflöſen könnte. Durch bloſses Zuſammenreiben des Salmiaks mit der Kreide geht keine Zerlegung vor ſich. Dieſs geſchieht aber mit dem Kali, welches ſchon während des Miſchens das Ammonium entbindet, wie der Geruch zeigt.

Ob das Ammonium in dieſer Auflöſung völlig mit Kohlenſäure geſättigt iſt, kann man durch die Vermiſchung derſelben mit vier Theilen höchſt rectificirten Weingeiſt finden. Dieſer verbindet ſich mit dem Waſſer, und das kohlenſaure Ammonium wird ausgeſchieden, indem es eine Coagulation der Flüſſigkeit bewirkt. War aber auch etwas ätzendes Ammonium (61.) vorhanden, ſo wird dieſs vom Weingeiſt aufgelöſt erhalten, welcher dann mit grüner Flamme brennt. Ein ſo ausgeſchiedenes kohlenſaures Ammonium wurde ſonſt *Offa Helmontii* genannt.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band, S. 76.

Grundrifs der theoret. und experimentellen Pharmacie, von Hermbstädt, 3ter Theil, 1808.

61) *Liquor ammonii cauſtici, Spiritus ſalis ammoniaci cauſticus, ſeu cum calce viva paratus, Alcali volatile fluor.* (Flüſſiges ätzendes Ammonium, ätzender Salmiakgeiſt.)

Es wird nach der Vorſchrift der neuen preufs. Pharmacopoe ein und ein halbes Pfund gebrannter Kalk mit 9 Unzen kochendem Waſſer beſprengt. Die Miſchung erhitzt ſich auſserordentlich ſtark, und der compacte Kalk zerfällt in ein zartes Pulver, welches man in eine gläſerne Retorte ſchüttet. Man löſt nun ein Pfund Salmiak in zwey und einem halben Pfunde Waſſer auf, und ſchüttet dieſe Auflöſung zu dem in der Retorte befindlichen Kalk. Schon vor dieſer Arbeit iſt es nothwendig, eine Vorlage bereit zu halten, die genau mit der Retorte zuſammen paſst. In dieſe Vorlage ſchütte man noch ein halbes Pfund deſtillirtes Waſſer, und lutire ſie vollkommen luftdicht an, am beſten kann man ſich hierzu eingeweichter Schweinsblaſe bedienen, welche man um die Fugen legt, und noch mit Bindfaden derb umſchnürt. Man gebe nur ſchwaches Feuer, und deſtillire zwey und ein halbes Pfund Flüſſigkeit herüber. Man hat während der Deſtillation darauf zu ſehen, daſs das Lutum vollkommen luftdicht ſey, weil, wenn einmal eine kleine Oeffnung ſich gebildet hat, dieſelbe immer gröſser

wird, wodurch das Ammonium in so beträchtlicher Menge entweicht, dafs wegen des sehr stechenden Geruchs oft die Gesundheit des Arbeiters gefährdet wird; zugleich erhält man, wenn mehr Wasserdämpfe als Ammonium in die Vorlage übergehen, nur einen schwachen Liquor. Man kann aber die geringste Menge des entweichenden Ammoniums und zugleich den beschädigten Ort des Lutums entdecken, wenn man in der Nähe desselben eine mit concentrirter Salzsäure bestrichene Glasröhre bringt, es entstehen dann in der beschädigten Gegend, sogleich weifse Wolken, indem durch den Zusammentritt des Ammoniums mit dem salzsauren Dunst concreter Salmiak gebildet wird, und man mufs nun gleich auf genaue Verschliefsung der Oeffnung denken.

Gewöhnlich löscht man den gebrannten Kalk vorher mit so vielem Wasser, dafs ein dünner Kalkbrey entsteht, welchen man nun auf den vorher in die Retorte geschütteten Salmiak giefst. Allein es setzt sich dann der in der Retorte bleibende Rückstand, welcher aus ausgebranntem Kalk und salzsaurer Kalkerde besteht, so fest, dafs man ihn durch wiederholtes Ausspülen nicht heraus bringen kann, es wird also bey jeder Destillation eine neue Retorte erfordert. Diesen Nachtheil führt aber auch die Befolgung der hier zuerst gegebenen Vorschrift mit sich. Es ist deshalb in ökonomischer Hinsicht der von Herrn Prof. Göttling beschriebene Apparat sehr zu empfehlen, denn ob dabey gleich etwas mehr Feuerung erfordert wird, so steht diese doch mit dem Preise der Retorte in keinem Verhältnisse.

Man bringt den trockenen gebrannten Kalk zum feinſten Pulver, ſo auch den Salmiak, beide werden ſchnell, aber genau, gemengt und in eine Retorte getragen, in deren Hals eine rechtwinklicht gebogene Röhre luftdicht eingekittet iſt. Ueber dieſe Röhre, deren freyes Knie nach unten hängt, kittet man in den Retortenhals eine zweyte horizontale Sicherheitsröhre, deren nach aufsen ſtehende Oeffnung man am vortheilhafteſten mit Blaſe recht luftdicht verbindet. Die Retorte wird nun entweder ins offene Feuer, oder ins Sandbad gebracht. Der nach unten ſtehende Theil der erſtern Röhre wird in eine Flaſche geleitet, welche die gehörige Quantität deſtillirtes Waſſer enthält. Man gibt im Anfange nur langſames Feuer, welches gegen Ende der Arbeit verſtärkt werden kann. Das Ammonium entbindet ſich hier als Gas, und indem es durch das vorgeſchlagene Waſſer ſtreicht, wird es von demſelben abſorbirt. Man fährt mit der Feuerung ſo lange fort, bis aus der den Boden des Glaſes faſt berührenden Oeffnung der Röhre wenig oder gar keine Luftblaſen mehr aufſteigen. Es wird nun aber auch in der Retorte ein luftleerer Raum entſtehen, weil alles Gas vom Waſſer eingeſogen wird, daher wird das Waſſer durch den Druck der Luft, durch die Röhre in die Retorte zurück getrieben werden, wenn man nicht ſogleich die Blaſe, mit welcher bis jetzt die Sicherheitsröhre verſchloſſen war, durchſticht, um der äuſsern Luft das Eindringen in die Retorte zu verſtatten. Der Rückſtand in der Retorte iſt bey dieſer Arbeit nicht feſt, ſondern trocken

und pülvericht, und kann daher ſehr leicht heraus geſchüttelt werden.

Die ſimpelſte und beſte Geräthſchaft zu dieſer Deſtillation iſt aber ein Kolben mit Helm, an welchem letztern eine Vorlage luftdicht lutirt wird, nur muſs der Kolben einen ſo weiten Hals haben, daſs man bequem mit der Hand bis auf den Boden reichen kann, hierbey kann man die Deſtillation mit Waſſer vornehmen, weil der zwar feſt auffitzende Rückſtand ſich dennoch mit der Hand recht gut los arbeiten läſst. Das Ammonium ſteht in ſeiner Verwandtſchaft zu den Säuren den mehreſten Erden nach, und nur wenn es mit Kohlenſäure verbunden iſt, kann es die erdigen Mittelſalze zerſetzen, weil dann die Erden eine gröſsere Verwandtſchaft zu der Kohlenſäure zeigen, als das Ammonium.

Die gebrannte Kalkerde zeigt hier ebenfalls eine nähere Verwandtſchaft zur Salzſäure, als das Ammonium, ſie bildet mit derſelben ſalzſaure Kalkerde, und da hier keine Kohlenſäure vorhanden iſt, ſo wird das Ammonium im ätzenden Zuſtande frey. Dann erſcheint es aber nicht als concreter Körper, ſondern als Gas, welches aber ſehr leicht vom Waſſer aufgenommen wird. Wird alſo das Waſſer gleich mit in die Retorte gebracht, ſo wird das Ammonium von den übergehenden Waſſerdämpfen gebunden, und erſcheint dann tropfbar flüſſig. Das bey der Deſtillation vorgeſchlagene Waſſer hat ſeinen weſentlichen Nutzen, denn weil das ätzende Ammonium weit flüchtiger als das Waſſer iſt, ſo geht im Anfange ein groſser Theil deſſelben in Gasform über, welches

ches das Zerſpringen der Gefäſse bewirken könnte, wenn es nicht von dem vorgeſchlagenen Waſſer eingeſogen würde. Das erhaltene flüſſige ätzende Ammonium muſs wegen ſeiner Flüchtigkeit beſonders in gut verbundenen Gläſern aufbewahrt werden.

Das ätzende Ammonium unterſcheidet ſich von dem kohlenſauren (21. 60.) beſonders durch ſeine gröſsere Flüchtigkeit, da es in freyem Zuſtande immer in Gasform erſcheint, welche es auch in der ſtrengſten Kälte nicht verliert. Vom Waſſer wird es, wie ſich aus obigem ergibt, ſehr leicht aufgenommen, auch der Weingeiſt löſt es auf, und brennt dann mit einer grünen Flamme. Auf ſeiner Auflösbarkeit im Weingeiſte beruht die Bereitung des *Liquoris ammonii vinoſi* und *aniſati*. Erſterer wird bereitet, wenn entweder bey der hier beſchriebenen Deſtillation ſtatt des Waſſers Weingeiſt angewendet wird, oder wenn man den erhaltenen wäſſerichten Liquor mit zwey Theilen höchſt rectificirtem Weingeiſt miſcht, und den letztgenannten erhält man, wenn man dieſer Miſchung noch etwas Anieſsöl zuſetzt. Die Beſtandtheile des reinen Ammoniums ſind der Salpeterſtoff und der Waſſerſtoff, welche durch den Wärmeſtoff in den Gaszuſtand verſetzt werden. Mit den Oelen und Fetten bildet das Ammonium Seifen, die aber wegen der Flüchtigkeit des letztern ſehr leicht zerſetzbar ſind.

Iſt der ätzende Salmiakgeiſt friſch und gut bereitet, ſo darf er keine Kohlenſäure enthalten. Die Gegenwart derſelben kann man durch die ſchon bey

dem ätzenden Kali (56.) angegebenen Prüfungsmittel erfahren. Er darf ſich nämlich mit Kalkwaſſer nicht trüben, und beym Zuſatze einer Säure nicht aufbrauſen. Er muſs mit dem Weingeiſte eine vollkommen klare Miſchung darſtellen, iſt ſie trübe, ſo rührt dieſs von kohlenſaurem Ammonium (60.) her, welches wegen ſeiner Unauflösbarkeit in Weingeiſt ausgeſchieden wird. Seine Stärke läſst ſich ſchon durch den Geruch beurtheilen.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 1800, 2. Theils 2. Band, S. 77.

Syſtem. Handbuch der Chemie von eben demſelben, 1795. 4ſter Theil. §. 318—323.

Hermbſtädts Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie, 3ter Theil, 1808.

62) *Liquor ammonii ſuccinici. Liquor cornu cervi ſuccinatus.* (Bernſteinſaures Ammonium, bernſteinſaurer Hirſchhorngeiſt.)

Die Bereitung dieſes Liquors iſt ſehr einfach, und ich führe ſie blos deſshalb hier an, um die Prüfungsmethoden beybringen zu können, durch welche ſich die Echtheit dieſes Liquors beſtimmen läſst, da derſelbe wegen ſeiner Koſtbarkeit bald mit Eſſigſäure, bald mit Weinſteinſäure (ſtatt der Bernſteinſäure), bereitet wird. Man ſättige eine beliebige Quantität rectificirten Hirſchhorngeiſt *) mit reiner Bernſteinſäure (14.). Wenn

*) Die Bereitung derſelben iſt unter der Nummer: *Ammonium carbonicum pyroleoſum* in einer Anmerkung beygefügt.

die Flüſſigkeit ſo vollkommen geſättigt iſt, daſs weder das geröthete, noch das blaue Lackmuſspapier (5.) durch ſie verändert wird, filtrire man ſie und hebe ſie zum Gebrauch auf.

Der Hirſchhorngeiſt iſt nichts anders, als eine Auflöſung des kohlenſauren Ammoniums in Waſſer, welches noch mit etwas empyreumatiſchen Oel imprägnirt iſt. Beym Zuſatz der Bernſteinſäure verbindet ſich dieſelbe mit dem Ammonium, die Kohlenſäure wird ausgeſchieden, und entweicht unter Aufbrauſen. Die Flüſſigkeit enthält alſo bernſteinſaures Ammonium aufgelöſt, nebſt etwas empyreumatiſchem Oel aus dem Hirſchhorngeiſte, und da die Bernſteinſäure nicht immer ganz frey von empyreumatiſchem Oele iſt, ſo wird auch etwas Bernſteinöl in der Flüſſigkeit vorhanden ſeyn.

Mehrere Apotheker bereiten, um die theure Bernſteinſäure zu ſparen, dieſen Liquor dadurch, daſs ſie den Hirſchhorngeiſt mit deſtillirtem Eſſig ſättigen, hierauf einige Tropfen Bernſteinöl zuſetzen, und das Ganze überdeſtilliren; auch ſetzen ſie dem Hirſchhorngeiſte bey der Rectification einige Tropfen Bernſteinöl zu, und ſättigen ihn dann mit Weinſteinſäure.

Der reine Liquor bildet mit eſſigſaurem Bley (5.) einen Niederſchlag (bernſteinſaures Bley). Wird dieſer Niederſchlag, nachdem man ihn etwas edulcorirt hat, auf eine glühende Kohle gebracht, ſo verflüchtigt ſich die Bernſteinſäure ohne auffallenden Geruch. War aber der Niederſchlag durch Weinſteinſäure hervor gebracht (wein-

ſteinſaures Bley), ſo gibt er auf der Kohle einen Geruch nach verbranntem Weinſtein zu erkennen. Iſt die Sättigung mit Eſſigſäure geſchehen, ſo entſteht gar kein Niederſchlag.

Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbſtädt. 3ter Theil. 1808.

63) *Liquor ammonii ſulphurati. Spiritus ſulphuris Beguini.* (Flüſſiges geſchwefeltes Ammonium, Beguins flüchtiger Schwefelgeiſt.)

Man nehme 6 Theile gebrannten Kalk, und löſche ihn mit ſo vielem Waſſer, daſs derſelbe zu einem weiſsen feuchten Pulver zerfällt, hierauf menge man zwey Theile Salmiak und einen Theil Schwefel genau darunter, ſchütte das Gemenge in eine Retorte, und lutire eine Vorlage luftdicht an. Die Retorte, welche ins Sandbad gebracht wird, erhitzt man nur ſehr langſam, ſo wie überhaupt die Feuerung ſehr mäſsig betrieben werden muſs, weil ſonſt die zu ſchnell übergehenden Dämpfe des geſchwefelten Ammoniums die Geräthſchaft leicht zerſprengen können. Es geht zuerſt eine geringe Menge wenig gefärbter Flüſſigkeit über, und hierauf folgen dunkelgelbe ſtark dampfende Tropfen; wenn dieſe ſparſamer fallen, ſo verſtärkt man das Feuer beträchtlich, bis endlich gar nichts mehr übergeht. Man erhält hier eine ſehr concentrirte Auflöſung des geſchwefelten Ammoniums im Waſſer. Sicherer aber arbeitet man, wenn man in der Vorlage gegen einen Theil Salmiak einen

halben bis ganzen Theil Waſſer vorſchlägt, man erhält hierbey freilich einen weniger concentrirten Liquor, aber man vermeidet das im erſten Falle ſehr leichte Zerſprengen der Vorlage, weil hier die beſonders zuerſt übergehenden elaſtiſchen Dämpfe ſogleich vom Waſſer abgekühlt und eingeſogen werden. Auch kann man bey dieſer Deſtillation ſehr vortheilhaft den Woulfiſchen Apparat (9. Anmerk.) anwenden, und man hat dann nicht nöthig, den Kalk mit Waſſer zu löſchen, ſondern er kann hier trocken gepülvert mit dem Salmiak und Schwefel gemengt werden. Die Flaſchen des Apparats dürfen, wenn man einen concentrirten Liquor haben will, nur wenig Waſſer enthalten, und es iſt hinreichend, wenn dieſes den Boden einige Zoll hoch bedeckt.

Das geſchwefelte Ammonium erſcheint im Gaszuſtande, wenn es nicht Gelegenheit hat, ſich mit dem Waſſer zu verbinden, doch wird es auch vom Weingeiſte aufgenommen. Der Geruch der wäſſerichten Auflöſung iſt ſehr ſtechend und unangenehm, und gleicht dem der faulenden Eyer, nur daſs er weit penetranter iſt. An der Luft ſtöſst dieſer Liquor, wenn er ſehr concentrirt iſt, weiſse Dämpfe aus, wird derſelbe aber noch mit etwas Schwefel digerirt, ſo löſet er denſelben auf, und verliert ſeine dampfende Eigenſchaft. Eben ſo kann man ſchon bey der Deſtillation eine nicht dampfende Flüſſigkeit erhalten, wenn man die zuerſt übergegangene weniger gefärbte Flüſſigkeit, welche ſehr ſtark dampft, wegnimmt, und die noch übergehende dunklere für ſich allein auffängt. Setzt man zu dieſer Flüſſigkeit,

eine Säure, ſo entwickelt ſich, unter Aufbrauſen, Schwefelwaſſerſtoffgas (hydrothionſauresGas), und es wird Schwefel niedergeſchlagen.

Wenn man die Aetiologie bey der geſchwefelten Kalkerde (28.) richtig gefaſst hat, ſo wird man auch bey der Erklärung dieſes Prozeſſes keine Schwierigkeiten finden. Das geſchwefelte Ammonium beſteht aus Schwefelwaſſerſtoff (Hydrothionſäure), Schwefel und Ammonium. Hat man den Kalk mit Waſſer gelöſcht, ſo iſt die Entſtehung des Schwefelwaſſerſtoffs zwar auch durch dieſes erklärbar, indem es ſeinen Sauerſtoff an den Schwefel abſetzen kann, wodurch ein Theil deſſelben in Schwefelſäure verwandelt wird; der frey gewordene Waſſerſtoff hingegen kann mit dem Schwefel den Schwefelwaſſerſtoff bilden, welcher nun, indem er mit dem Ammonium in Verbindung tritt, auch noch einen Theil Schwefel mit demſelben in Verbindung bringen kann. Doch iſt es wahrſcheinlich, daſs hier keine Zerlegung des Waſſers Statt findet, ſondern daſs ein Theil Ammonium zerlegt wird, indem ſein Waſſerſtoff mit dem Schwefel den Schwefelwaſſerſtoff bildet, welcher nun mit dem noch unzerlegten Ammonium und dem Schwefel die dreyfache Verbindung hervor bringt. Beym Zuſatze einer Säure verbindet ſich das Ammonium mit derſelben, es wird der Schwefelwaſſerſtoff ausgeſchieden, und der Schwefel, welcher bloſs mittelſt dem Schwefelwaſſerſtoff in der Verbindung beſtehen konnte, wird nun ausgeſchieden. Läſst man Schwefelwaſſerſtoffgas durch eine Auflöſung

des ätzenden Ammoniums (*Liquor ammonii cauſtici No.* 61.) ſtreichen, ſo entſteht ſchwefelwaſſerſtoffenes Ammonium, welches eine farbenloſe Auflöſung bildet, beym Zuſatze einer Säure wird daraus bloſs Schwefelwaſſerſtoffgas ohne Trübung der Flüſſigkeit ausgeſchieden, weil hier kein überflüſſiger, mit dem Waſſerſtoff nicht verbundener, Schwefel vorhanden war. Die bey der Deſtillation zuerſt übergehende, wenig gefärbte, dampfende Flüſſigkeit beſteht theils aus freyem ätzenden Ammonium, theils aus ſchwefelwaſſerſtoffenem Ammonium; geſchwefeltes Ammonium enthält ſie wenig oder gar nicht, denn eine zugeſetzte Säure bringt darin nur eine ſchwache Trübung hervor. Die dampfende Eigenſchaft derſelben rührt von freyem Ammonium her, welches ſich verflüchtigt, und zugleich etwas Schwefelwaſſerſtoff mit ſich nimmt, dieſen ſetzt es bey der Berührung mit der Luft ab, indem es die Feuchtigkeit aus derſelben anzieht, daher der Dampf, welcher von verdichtetem freyen Ammonium und Schwefelwaſſerſtoff herrührt. Iſt aber dieſes freye Ammonium vollkommen mit Schwefel und Schwefelwaſſerſtoff geſättigt, ſo dampft es nicht mehr.

Die Güte des *Liquoris ammonii ſulphurati* beruht auf ſeiner Concentration, welche ſich ſchon aus dem mehr oder minder ſtarken Geruch und ſeiner dunklen Farbe ergibt. Soll er vollkommen mit Schwefel geſättigt ſeyn, ſo darf er bey der Berührung mit der Luft nicht dampfen, doch wird man ihn bey der Deſtillation nie ſo erhalten, und er muſs,

wie schon erwähnt ist, noch mit Schwefel digerirt werden. Man bewahrt ihn wegen seiner Flüchtigkeit in gut verschlossenen Gläsern auf.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band, S. 197.

Dessen Handbuch der Chemie, 1ster Theil §. 605—608.

Allgemeines Journal der Chemie von D. A. N. Scherer, 1sten Bandes 4tes Heft. S. 379.

Grundriss der theoret und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbstädt, 3ter Theil, 1808.

64) *Liquor saponis stibiati, Tinctura antimonii saponata Jacobi, sulphur antimonii auratum liquidum.* (Flüssiger Spiessglanzschwefel, Jacobi's Spiessglanztinktur.)

Die Vorschrift der neuen preuss. Pharmacopoe, zur Bereitung dieser spirituösen Spiessglanzseifenauflösung, ist folgende.

Acht Theile frisch bereitete Spiessglanzfeile (74.) werden in zwölf Theilen destillirtem Wasser, und eben so viel *Tinctura kalina* (*Tinct. antimonii acris* No. 92.) aufgelöst, die Auflösung wird filtrirt und zum Gebrauch aufbewahrt. Die zuerst von Jacobi gegebene Vorschrift besteht darin, dass man die Spiessglanzseife bloss in scharfer Spiessglanztinktur auflöse, allein man erhält hier nichts weiter, als einen concentrirten Seifenspiritus, denn die Verbindung des Kali's mit dem Spiessglanzschwefel ist nur im Wasser auflöslich. Letztere wird also unaufgelöst zurück bleiben, und bloss die Seife wird sich in der Tinktur auflösen; der auf diese Art bereitete

Liquor verdient alſo den Namen Spieſsglanztinktur gar nicht.

Die erſte Vorſchrift gründet ſich auf eine Verbeſſerung dieſer Tinktur durch Hermbſtädt. Das Waſſer dient dazu, den in der Spieſsglanzſeife vorhandenen, mit Kali verbundenen, Spieſsglanzſchwefel aufzulöſen, da hingegen die Seife von dem Weingeiſt in der *Tinctura kalina* aufgelöſt wird, man wird alſo wirklich eine vollkommene Auflöſung der Spieſsglanzſeife erhalten. Doch iſt es auch hier nothwendig, daſs die Seife etwas freyes Kali enthält, welches den Spieſsglanzſchwefel aufgelöſt erhalten kann, im entgegen geſetzten Falle iſt, wie bey der Bereitung der Spieſsglanzſeife gezeigt werden ſoll, der Spieſsglanzſchwefel bloſs mechaniſch eingemengt, und kann daher, weil es an Kali zu ſeiner Auflöſung fehlt, auch mit dem Waſſer keine Verbindung eingehen.

Da die Spieſsglanzſeife ſelbſt ſo leicht der Verderbniſs unterworfen iſt, und die Auflöſung derſelben ebenfalls, ſo iſt es nothwendig, die erſtere jederzeit zur Bereitung dieſer Tinktur friſch zu bereiten, und dieſe Tinktur immer nur in kleinen Quantitäten in gut verſtopften Gläſern vorräthig zu halten. Die Urſachen dieſer leichten Zerſetzbarkeit findet man bey der Spieſsglanzſeife weitläuftig aus einander geſetzt.

Man kann ſich leicht überzeugen, ob der *Liquor ſaponis ſtibiati* die gehörige Güte hat, wenn man etwas Säure zuſetzt. Es muſs hier Schwefelwaſſerſtoffgas entbunden, und mit dem Oel aus der

Seife zugleich etwas Spiefsglanzfchwefel ausgefchieden werden. Gefchieht diefes nicht, fo war der Liquor entweder nicht nach der zuerft angegebenen Vorfchrift bereitet, oder er ift durch die Länge der Zeit verdorben.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band. S. 359.

Handbuch der Apothekerkunft von J. F. Weftrumb, §. 1394 u. 1395.

Verbefferungen pharm. chemifcher Operationen von D. J. F. A. Göttling, 1789. S. 241.

Phyfikal. chem. Verfuche und Beobachtungen von D. S. F. Hermbftädt, 2ter Band, 1789. S. 115 — 124.

Grundrifs der theoret. und experimentellen Pharmacie etc. von D. S. F. Hermbftädt, 3ter Theil, 1808.

65) *Liquor ftibii muriatici, Butyrum antimonii, Oleum antimonii, Cauftcum antimoniale.* (Salzfaures Spiefsglanzoxyd, Spiefsglanzbutter, Spiefsglanzöl.)

Es ift hierzu eine grofse Menge Vorfchriften vorhanden, wovon ich hier nur die vorzüglichften aushebe. Die neue preufs. Pharmacopoe gibt folgende.

Man menge zwey Theile fein gepülvertes *Stibium oxydulatum fuscum* (82.) mit 6 Theilen trockenem Kochfalz, das Gemenge fchütte man in eine gläferne Retorte, und giefse eine Mifchung aus vier Theilen concentrirter Schwefelfäure und zwey Theilen Waffer darauf. Die Retorte wird mit einer Vorlage verfehen, die mit einem aus Bolus und Sand

mit Waſſer eingekneteten Teig, oder auch mit fettem Kitt, luftdicht lutirt wird. Im Anfange gibt man nur ſchwaches Feuer, welches nach und nach verſtärkt wird. Es geht eine dickliche ſtark dampfende Flüſſigkeit über, welche beſonders gegen das Ende der Arbeit noch conſiſtenter erſcheint. Das Feuer wird unterhalten, bis nichts mehr übergeht, und die erhaltene Spieſsglanzbutter wird in Gläſern mit eingeriebenen Stöpſeln aufbewahrt.

Es verbindet ſich hier die Schwefelſäure mit dem Natron des Kochſalzes zu ſchwefelſaurem Natron (Glauberſalz). Die Salzſäure wird frey, und tritt mit dem Spieſsglanzoxyd in Verbindung, dieſes ſalzſaure Spieſsglanzoxyd iſt ſehr flüchtig, und kann daher ſchon durch mäſsiges Deſtillationsfeuer übergetrieben werden. Es iſt überhaupt Eigenſchaft der Salzſäure, daſs ſie mehrere Metalloxyde, welche ſonſt ſehr feuerbeſtändig ſind, mit ſich verflüchtigt, ein Beyſpiel davon liefert die Zinnbutter. Das Zinnoxyd, welches für ſich im ſtärkſten Feuer nicht flüchtig iſt, kann in Verbindung mit der Salzſäure, bey einer Temperatur, welche die Kochhitze des Waſſers noch nicht erreicht, verflüchtigt werden. Die älteſte Bereitungsart der Spieſsglanzbutter beſtand darin, daſs man ſechs Theile ätzendes Queckſilberſublimat (40.) mit 15 Theilen rohem Spieſsglanz genau zuſammen rieb, und das Gemenge in einer Retorte mit Vorlage einer Deſtillation unterwarf. Die Spieſsglanzbutter geht hier wegen Mangels an Wäſsrigkeit in ſehr dicker butterartiger Conſiſtenz über, ſo daſs man

den Retortenhals erwärmt halten müfs, um das Abfliefsen der Tropfen zu befördern, im obern Theile der Retorte fublimirt fich Zinnober, welcher von dem gewöhnlichen Zinnober (50.) gar nicht verfchieden ift, dennoch unterfchied man ihn ehemahls, und nannte ihn Spiefsglanzzinnober (*Cinnabris Antimonii*). Es fetzt hier das ftark oxydirte Queckfilberoxyd im Sublimat einen Theil feines Sauerftoffs an das Spiefsglanzmetall ab, welches fich nun mit der Salzfäure des Sublimats verbindet, und Spiefsglanzbutter darftellt; der Schwefel des Spiefsglanzes und das jetzt fchwächer oxydirte Queckfilberoxyd bilden den Zinnober. Auch bereitet man die Spiefsglanzbutter, indem man 3 Theile gepülvertes Spiefsglanzmetall mit 8 Theilen ätzendem Queckfilberfublimat zufammen reibt, und einer Deftillation unterwirft. Weil hier kein Schwefel vorhanden ift, mit welchem fich das Queckfilber zu Zinnober verbinden könnte, fo bleibt letzteres in der Retorte in laufender Geftalt zurück; da ihm das Spiefsglanzmetall fo wohl die Salzfäure als auch allen Sauerftoff entzogen hat, doch geht wegen der gegen das Ende der Deftillation zu verftärkenden Hitze leicht etwas Queckfilber mit der Spiefsglanzbutter zugleich über, wodurch letztere verunreinigt wird, man kann fie durch eine gelinde Rectification reinigen, wobey das Queckfilber in der Retorte zurück bleibt.

Herrn Prof. Göttlings Methode, die Spiefsglanzbutter zu bereiten, ift mit der in der preufs. Pharmacopoe vorgefchriebenen faft übereinftimmend, nur dafs dabey ftatt des unvollkommen brau-

nen Spiefsglanzkalks das Spiefsglanzglas (83.) angewendet wird, auch kann man eben fo gut das graue Oxyd, welches nach dem Röften des Spiefsglanzes zurück bleibt, ohne folches vorher zu verglafen, anwenden.

Herr Prof. Gmelin *) hat zuerft eine Methode bekannt gemacht, die Spiefsglanzbutter aus dem rohen Spiefsglanz durch Kochfalz und Schwefelfäure zu bereiten. Man mengt 2 Theile Spiefsglanz mit 3 Theilen Kochfalz, und gieft 2 Theile mit eben fo vielem Waffer verdünnte Schwefelfäure darauf. Allein diefe Methode ift nicht fehr zu empfehlen, weil fich dabey fehr viel fchwefelfaures Gas entwickelt, welches nicht nur das Deftillat verunreinigt, fondern auch das Zerfprengen der Gefäfse befürchten läfst, auch verflüchtigt fich gegen das Ende der Deftillation der Schwefel, welcher nun die Spiefsglanzbutter ebenfalls verunreinigt. Die Schwefelfäure fetzt bey diefer Operation einen Theil ihres Sauerftoffs an das Spiefsglanzmetall ab, und es entfteht hierdurch fchwefelichte Säure, der gröfste Theil der Schwefelfäure aber fcheidet, indem fie fich mit dem Natrum verbindet, die Salzfäure aus dem Kochfalze ab, welche nun mit dem Spiefsglanzkalk in Verbindung tritt, und als Spiefsglanzbutter übergeht. In der Retorte bleibt der Schwefel des Spiefsglanzes und Glauberfalz zurück, doch wird, wie fchon erwähnt ift, erfterer durch die Hitze zum Theil mit aufgerieben. Auch bey der Anwendung des braunen

*) Sammlungen verm. Abhandl. jetzt lebender Scheidekünftler. 1781. S. 109.

und des grauen Spiefsglanzkalks, fo wie auch des Spiefsglanzglafes wird etwas Schwefel gegen Ende der Deftillation aufgetrieben, da alle diefe Kalke noch etwas Schwefel enthalten.

Eine fehr gute Methode hat Herr Günther in Kopenhagen bekannt gemacht. Man löft reines Spiefsglanzmetall in concentrirter Schwefelfäure auf, die Auflöfung wird durch Wärme unterftützt, und dafs Verhältnifs mufs fo genommen werden, dafs noch ein Theil Metall unaufgelöft zurück bleibt. Die erhaltene Auflöfung wird nun beynahe bis zur Trockene abgedampft, und die feuchte Maffe, mit zwey Theilen Kochfalz gemengt, einer Deftillation unterwörfen. Es geht hierbey eine Wechfelzerlegung vor fich, indem die Schwefelfäure fich mit dem Natrum des Kochfalzes verbindet, und die Salzfäure mit dem ausgefchiedenen Spiefsglanzoxyd die Spiefsglanzbutter bildet. Das Metall wurde hier fchon während der Auflöfung in Schwefelfäure auf Koften der Säure oxydirt. Man erhält hierdurch eine fehr reine, weder mit fchwefelichter Säure, noch mit Schwefel verunreinigte, Spiefsglanzbutter. Das Glauberfalz, welches bey der Deftillation der Spiefsglanzbutter zurück bleibt, darf nie zum medizinifchen Gebrauch verwendet werden, da es jederzeit noch Spiefsglanzoxyd enthält, welches wegen feiner unvollkommenen Oxydation fehr emetifch ift.

Wird die Deftillation der Spiefsglanzbutter ohne Waffer unternommen, wie diefs der Fall bey Anwendung des ätzenden Sublimats ift, fo erfcheint diefelbe nicht nur mit fehr dicker Confiftenz, fon-

dern sie zeigt auch Kryſtalliſationsfähigkeit. Sie zieht in dieſem Zuſtande die Feuchtigkeit aus der Luft ſehr ſtark an und wird dadurch flüſſiger, indem ſie zugleich eine röthlich gelbe, endlich ins Braune übergehende, Farbe annimmt. Zum mediziniſchen Gebrauch iſt ihre Verdünnung mit wenigem Waſſer nothwendig, und man wendet daher, um ſie in gehöriger Flüſſigkeit zu erhalten, gleich bey der Deſtillation etwas Waſſer an, doch verträgt ſie keine ſtarke Verdünnung, und wenn ſie mit ſehr vielen (z. B. 16) Theilen deſtillirtem Waſſer verdünnt wird, ſo ſcheidet ſich ein weiſses Pulver aus, welches, nachdem es ausgeſüſst und getrocknet worden, unter dem Namen Algarothpulver (*Pulvis Algarothi, Mercurius vitae*) bekannt iſt. Man hielt dieſs Pulver ſonſt allgemein für unvollkommenes reines Spieſsglanzoxyd, und dieſs iſt es auch wirklich, nur enthält es noch etwas Salzſäure, auch nach dem vollkommenſten Ausſüſsen. Man kann ſich von der Gegenwart der Salzſäure überzeugen, wenn man den Niederſchlag mit einer alkaliſchen Auflöſung digerirt, die abfiltrirte Flüſſigkeit mit Eſſigſäure oder ganz reiner Salpeterſäure ſättigt, und nun etwas ſalpeterſaure Silberauflöſung hinzu bringt. Es entſteht ſogleich ein Niederſchlag, welcher ſalzſaures Silber (Hornſilber) iſt. Das Waſſer, durch welches dieſes Pulver aus der Spieſsglanzbutter abgeſchieden wurde, enthält aber den gröſsten Theil der Salzſäure, auch bleibt durch dieſe noch etwas Spieſsglanzkalk aufgelöſt, welcher durch ein Alkali daraus gefällt werden kann. Daſs das Spieſsglanzme-

tall wirklich nur unvollkommen oxydirt vorhanden ist, davon überzeugt man sich, wenn man die Spiefsglanzbutter mit concentrirter Salpeterfäure mischt. Es entsteht hierdurch eine sehr starke Erhitzung, die Mischung wird rothgelb, dabey entweicht viel Salpetergas, dieses könnte nicht entstehen, wenn nicht die Salpeterfäure einen Theil ihres Sauerstoffs an den Spiefsglanzkalk abgesetzt hätte, dieser mufste aber vorher unvollkommen oxydirt vorhanden seyn, weil er sonst keinen Sauerstoff mehr aufnehmen konnte, nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit dick, und es scheidet sich vollkommener Spiefsglanzkalk heraus. Auch bey der Behandlung des Algaroth-Pulvers mit Salpeterfäure entweicht Salpetergas, und der Spiefsglanzkalk wird vollkommen oxydirt.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ter Theil 2ter Band. S. 342.

Handbuch der Chemie von eben demselben, 3ter Theil, §. 3375 — 3387.

Verbefserungen pharm. chemischer Operationen von J. F. A. Göttling, S. 201.

J. C. Dollfufs pharmaceutisch - chemische Erfahrungen. 1787. S. 19.

Grundrifs der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbstädt, 3ter Theil, 1808.

66) *Magneſia carbonica, magneſia ſalis amari, magneſia Edinburgenſis, terra amara ſeu muriatica aerata, abſorbens mineralis, panacea anglica.* (Kohlenſaure Talkerde, Bittererde, Bitterſalzerde, kohlenſaure Magneſia.)

Man ſcheidet die kohlenſaure Bittererde jetzt mehrentheils aus dem Seidſchützer Bitterſalz ab; indem man dieſes durch kohlenſaures Kali oder Natron zerſetzt. Die ganze Arbeit iſt im Grunde ſehr einfach, nur ſind verſchiedene Handgriffe nothwendig, wenn man die Magneſia nicht nur in gehöriger Menge, ſondern auch von gutem äuſseren Anſehen, erhalten will. Die neue preuſs. Pharmacopoe ſchreibt die Anwendung des kohlenſauren Natrons vor.

Man löſe 10 Theile Bitterſalz in 20 Theile Waſſer auf, und filtrire die Auflöſung noch kochend heifs, eben ſo löſe man 12 Theile kryſtalliſirtes kohlenſaures Natron in 24 Theilen Waſſer auf und filtrire die Auflöſung ebenfalls. Man ſchüttet nun beide Auflöſungen noch kochend heifs zuſammen, und bringt ſie in einem zinnernen Keſſel unter beſtändigem Umrühren mit einem hölzernen Spatel zum Kochen; man entfernt jetzt den Keſſel vom Feuer, und ſondert die Flüſſigkeit von der kohlenſauren Bittererde am beſten durch einen Spitzbeutel ab. Die zurückbleibende weiſse Erde wird noch oft mit kochendem Waſſer übergoſſen und umgerührt, bis dieſes endlich geſchmacklos abläuft. Die noch feuchte Bittererde wird nun an einen mäſsig warmen

Ort zum vollkommenen Austrocknen hingeſtellt; die zuerſt von dem Niederſchlage geſchiedene Flüſſigkeit enthält Glauberſalz. Sie kann daher abgedampft und zur Kryſtalliſation befördert werden. Es findet bey dieſer Operation eine wechſelſeitige Zerlegung des Bitterſalzes und des kohlenſauren Natrons Statt; die Schwefelſäure im erſteren verbindet ſich mit dem Natrum zu Glauberſalz, und die hierdurch abgeſchiedene Bittererde nimmt die Kohlenſäure des Natrons auf und fällt zu Boden. Es iſt bey dieſer Arbeit unbedingt nothwendig, beide Laugen wenigſtens kochend heiſs zuſammen zu gieſsen, noch beſſer aber die durch den Niederſchlag verdickte Flüſſigkeit ins Kochen zu bringen. Man erhält hierdurch mehr Magneſia, und zwar aus folgenden Gründen. Die kohlenſaure Magneſia iſt im Waſſer ſehr ſchwer auflöslich, und erfordert davon 800 bis 1000 Theile. Iſt hingegen die Kohlenſäure im Ueberſchuſs vorhanden, ſo löſt ſie ſich weit leichter auf. Wenn man daher in mit Kohlenſäure geſchwängertes Waſſer eine nicht zu groſse Quantität Bittererde bringt, ſo löſt ſie ſich vollkommen auf. Auch die kohlenſaure Kalkerde zeigt dieſe Eigenſchaft, nur in geringerem Grade: wollte man nun die Fällung der Magneſia kalt vornehmen, ſo würde ein Theil der aus dem Alkali entbundenen Kohlenſäure in dem Waſſer bleiben, und eine nicht unbeträchtliche Menge kohlenſaure Bittererde aufgelöſt erhalten, die nun bey dem Abgieſsen der Flüſſigkeit verloren geht. Man kann ſich hiervon überzeugen, wenn man eine kalte Auflöſung des Bitterſalzes mit einer ebenfalls kalten al-

kalischen Auflösung vermischt. Es wird zwar ein Niederschlag entstehen, wenn man aber die abfiltrirte Flüssigkeit erwärmt, so steigen Luftblasen aus derselben, und die kohlensaure Bittererde scheidet sich vollends aus, denn die Kohlensäure kann sich nur dann mit dem Wasser verbunden erhalten, wenn dieses eine niedere Temperatur hat.

Am gewöhnlichsten bedient man sich zur Fällung der Magnesia des Kali's, und dann nimmt man gleiche Theile Bittersalz und Kali *). Da aber das Natron jetzt fast eben so wohlfeil zu haben ist, so ist es jenem vorzuziehen, weil es mit der Schwefelsäure das leicht auflösliche Glaubersalz bildet, da hingegen das Kali den weit schwerer auflöslichen *Tartarus vitriolatus* mit der Säure konstituirt; man wird also im letzteren Falle eine weit gröfsere Menge Wasser und öfteres Ausfüfsen zur Befreyung des Niederschlags von allen salzigen Theilen nöthig haben als im erstern Falle.

Man hat noch eine Methode, die Magnesia zu bereiten, die ehemahls, als das Glaubersalz noch im hohen Preise stand, wohl zu empfehlen seyn mochte, deren Vortheile aber jetzt wohl nicht von Belang sind. Man löset 2 Theile Bittersalz und einen Theil Kochsalz in kochendem Wasser auf, und stellt die

*) Da das Bittersalz verschiedene Grade von Trockenheit haben kann, so läfst sich das Verhältnifs des Alkali's nicht genau bestimmen; am besten thut man, wenn man der Bittersalzauflösung so viel Alkali zusetzt, bis eine kleine Portion abfiltrirter Flüssigkeit mit einigen Tropfen der alkalischen Auflösung keinen Niederschlag mehr gibt.

durchgeseihete Auflösung an einen kalten Ort zum Kryſtalliſiren hin, wo ſich dann eine beträchtliche Menge Glauberſalz in ſchönen Kryſtallen ausſcheidet. Man dampft die Flüſſigkeit noch etwas ab und verſucht, ob ſie zum zweyten Mahle zur Kryſtalliſation gebracht werden kann. Aus der nicht mehr kryſtalliſirbaren Flüſſigkeit ſchlägt man nun auf die ſchon angegebene Art die Magneſia durch Kali oder Natrum nieder. Es verbindet ſich hier zuerſt die Schwefelſäure des Bitterſalzes mit dem Natrum des Kochſalzes zu Glauberſalz, und die Salzſäure verbindet ſich mit der Bittererde, woraus ein in Waſſer ſehr leicht auflösliches und ſehr ſchwer kryſtalliſirbares Salz entſteht, welches daher bey der Kryſtalliſation aufgelöſt bleibt und aus welchem die Bittererde durch das Kali oder Natrum abgeſchieden wird, indem ſich dieſe mit der Salzſäure verbinden und ihre Kohlenſäure an die hierdurch abgeſchiedene Erde abſetzen. Der ganze Vortheil dieſer Methode beſteht alſo in dem erhaltenen Glauberſalz. Allein nun erhält man auch bey der Präcipitation ſtatt des doch immer noch brauchbaren *tart. vitriolat.*, oder ſalzſaures Kali (Digeſtivſalz) oder Kochſalz. Uebrigens geht die gegenſeitige Zerlegung des Kochſalzes und des Bitterſalzes nur in ſtrenger Kälte, welche wenigſtens 4—5 Grad unter Null Reaum. ſeyn muſs, vor ſich. Bey höherer Temperatur kryſtalliſirt ſich das Bitterſalz unzerſetzt aus, und die ganze Arbeit iſt vergebens. Man hat verſchiedene Handgriffe, durch welche man der Magneſia ein ſchöneres Aeuſsere gibt. Sie muſs nämlich ſehr leicht und

vollkommen weifs feyn, compacte feſte Stücke, welche beym Zerbrechen knacken, bilden, und zwiſchen den Fingern zerrieben, das Gefühl, welches der Puder erregt, hervor bringen, ohne ſich ſandig zu zeigen. Die engliſche Magneſia beſitzt dieſe Eigenſchaften im hohen Grade, und noch mehr die, welche gegenwärtig auf der chemiſchen Fabrik zu Schönebeck bey Magdeburg fabricirt wird. Zu ihrer Leichtigkeit trägt beſonders die Concentration der Laugen bey, iſt dieſe zu ſtark verdünnt, ſo wird der Niederſchlag nicht nur ſchwer, ſondern auch ſandig. Zweytens muſs man ſie nicht überflüſſig auslaugen, ſie muſs zwar vollkommen von allen Salztheilen befreyt ſeyn, doch darf das Waſſer nicht zu häufig und wiederholt aufgegoſſen werden. So lange noch Salztheile zugegen ſind, leidet die Magneſia nicht darunter, ſie ſcheint aber nachher eine Zuſammenſinterung zu erleiden. Eine ſehr ſchöne Magneſia erhält man, wenn man die vollkommen ausgeſüſste, aber noch feuchte, Erde gefrieren läſst, und ſie hierauf in einer warmen Stube wieder aufthauet und vollkommen trocknet; ſie erſcheint dann als ein zartes ſehr leichtes Pulver, welches nicht weiter gerieben zu werden braucht.

Da die Bittererde in der Natur ſehr häufig verbreitet iſt, ſo findet ſie ſich auch zuweilen in der Mutterlauge des Salpeters, doch jederzeit mit Kalkerde verunreiniget. Die Salpeterſieder ſchlagen die Erden durch kohlenſaures Kali nieder und verkaufen den Niederſchlag, welcher oft bloſse Kalkerde iſt, für Magneſia. Eben ſo enthalten auch die Mut-

terlaugen der Salzfoolen falzfaure Bittererde, aus welcher die Magnefia abgefchieden wird, doch ift diefe nur dann von Kalkerde frey, wenn die Mutterlauge keinen falzfauren Kalk enthielt. Von diefen beiden Gewinnungsmethoden rühren die Namen *Magnefia nitri* und *Magnefia muriatica* her, erftere darf aber nicht zum medizinifchen Gebrauch verwandt werden.

Die Magnefia mufs nicht nur frey von Kalkerde feyn, fondern auch nichts falziges mehr enthalten, welches von zu wenigem Auslaugen herrührt. Letzteres zeigt der Gefchmack, die reine ift völlig gefchmacklos, auch darf fie, in mäfsig verdünnter Schwefelfäure aufgelöft, nichts unauflösliches zurück laffen, fie bildet mit derfelben das fehr leicht auflösliche Bitterfalz; war aber Kalkerde vorhanden, fo entfteht zugleich Gyps, welcher unaufgelöft zurück bleibt. Noch eine Prüfungsmethode gibt Herr D. Hahnemann an. Es werden 24 Gran Magnefia in deftillirtem Eflig aufgelöft, fo dafs diefer etwas prädominirt. Die Auflöfung wird mit 16 Unzen kaltem deftillirten Waffer verdünnt, und in eine 2 Pfund haltende Flafche gebracht, man giefst hierauf ein Quentchen aufgelöftes kohlenfaures Natrum zu, verftopft die Flafche und fchüttelt fie ftark. Entfteht hierbey kein Niederfchlag, fo war es reine Bittererde, die Trübung der Flüffigkeit beweift Kalkerde. Es verbindet fich nämlich hier das Natrum mit der Eflgfäure. Die Kohlenfäure wird frey und verbindet fich im Ueberfchufs mit der Bittererde, welche hierdurch in der grofsen Menge Flüffigkeit

aufgelöst bleibt. Da die Kalkerde im kohlensauren Wasser weniger auflöslich ist, so verursacht sie Trübung *).

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band, §. 139.

Handbuch der Chemie von eben demselben, 1ster Theil, §. 168 – 372.

Apothekerlexicon von D. S. Hahnemann, 1sten Theils 1ste Abtheil. S. 127.

Verbesserungen pharm. chemischer Operationen von J. F. A. Göttling, 1789. S. 60.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie, von Hermbstädt, 3ter Theil, 1808.

67) *Magnesia usta seu calcinata, magnesia pura.* (Calcinirte oder gebrannte Magnesia, luftleere Magnesia. Reine Talkerde.)

Man fülle einen Schmelztiegel mit reiner kohlensaurer Bittererde oder Magnesia (66.); um eine gröfsere Menge in den Tiegel zu bringen, kann sie eingestampft werden, auch braucht man hierzu keine geriebene, sondern blofs Magnesia in kleinen Stücken anzuwenden, da sie nach dem Brennen doch in Pulvergestalt erscheint. Der Tiegel wird

*) In der chemischen Fabrik zu Schönebeck bey Magdeburg, bereitet man aus der eingedickten, schwach kalzinirten und wieder aufgelösten, Mutterlauge des Küchensalzes, welche salzsaure Talkerde ist, durch die Fällung mit kohlensaurem Natron eine vortreffliche Magnesia, welcher in ihrer Reinheit, Leichtigkeit, und im wohlfeilen Preise jede andre, selbst die so genannte englische, nachstehen mufs. *H.*

gut bedeckt in einen Ofen geſtellt, bis zum Glühen allmählich erhitzt, und eine Stunde lang in ſtarkem Glühen erhalten, wobey man darauf zu ſehen hat, daſs nicht der obere Theil des Tiegels weniger glüht, wenigſtens muſs die obere Schicht der Magneſia bis in die Mitte vollkommen glühend ſich zeigen, wenn der Deckel abgenommen wird, dieſer muſs genau ſchlieſsen, um alles Einfallen vom Kohlenſtaub zu verhüten. Nach Verlauf einer Stunde läſst man das Feuer nach und nach ausgehen, und füllt, wenn der verdeckte Tiegel ſo weit abgekühlt iſt, die jetzt äuſserſt leicht und locker gewordene Magneſia noch heiſs in ein trockenes Glas mit weiter Oeffnung, welches ſogleich verſtopft und feſt verbunden werden muſs.

Die Magneſia, wie ſie die kohlenſauren Alkalien aus dem Bitterſalze abſcheiden, enthält nicht nur Kohlenſäure, ſondern auch nach dem vollkommenſten Austrocknen eine ſehr beträchtliche Menge Waſſer, beides wird ihr durch das Glühen entzogen, und ſie ſtellt nun eine reine von aller Beymiſchung freye Bittererde dar. Während des Glühens verliert ſie 52 bis 54 pro Cent, ſo viel alſo betrug die Menge des vorhandenen Waſſers und der Kohlenſäure, die Menge der letztern in 100 Theilen kohlenſaurer Bittererde ſetzt man auf 30 pro Cent. Während des Glühens wird wirklich ein Theil der reinen Erde durch die entweichenden Waſſerdämpfe mit fortgeriſſen, wovon man ſich überzeugen kann, wenn man den Tiegel einige Zeit unbedeckt läſst, wo man ſehr deutlich auffliegende Erdtheilchen bemerkt. Die

vollkommen ausgebrannte Magnesia löset sich in Säuren zwar etwas schwerer wie die Kohlensäure, doch ebenfalls vollkommen auf, und bildet von der ersteren gar nicht verschiedene Salze. Die Auflösung geht aber ganz ruhig ohne Aufbrausen von Statten, weil keine Kohlensäure vorhanden ist. Sie ist ohne allen Geschmack und Geruch und höchst schwer auflöslich, indem sie über 1000 Theile Wasser erfordert. Von der gebrannten Kalkerde unterscheidet sie sich beträchtlich, letztere ist nicht nur in weit gröfserer Menge im Wasser auflöslich, sondern sie hat auch einen sehr ätzenden brennenden Geschmack; mit Wasser besprengt, entsteht wie bekannt eine sehr starke Erhitzung, deren Ursachen an einem andern Orte (28. und 56.) bereits angegeben sind. Die Bittererde erhitzt sich gar nicht mit Wasser und zeigt überhaupt dabey keine ähnliche beym Löschen des gebrannten Kalks auffallende Erscheinung an. Mit concentrirter rauchender Schwefelsäure übergossen, erhitzt sie sich bis zum Glühen. Die Ursache dieser Erscheinung ist wohl noch nicht genau entwickelt, denn wollte man wie gewöhnlich annehmen, dafs durch die Vereinigung mit der Bittererde der Wärmestoff aus der Schwefelsäure frey werde, so wäre hierdurch zwar die Erhitzung, nicht aber die Lichtentwickelung, welche zum Glühen nothwendig ist, erklärt. An der Luft zieht die gebrannte Magnesia leicht Kohlensäure an, so wie sie auch wieder Wasser in sich nimmt, jedoch weit langsamer als die gebrannte Kalkerde, sie mufs deshalb in gut verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt werden. Es ist schon

bey der kohlenſauren Magneſia bemerkt worden, daſs dieſelbe ſehr oft mit Kalkerde vermiſcht iſt, wird eine ſolche Erde gebrannt, ſo wirkt ſie jetzt nicht mehr als Heilmittel, ſondern, beſonders bey beträchtlichem Kalkerdegehalt, als wahres Gift. Die friſch gebrannte Kalkerde bewirkt ſchon, in ſehr kleinen Portionen auf die Zunge gebracht, ein ſehr heftiges Brennen, und oft entſtehen Blaſen; bedenkt man nun, daſs die gebrannte Magneſia in nicht geringer Quantität gegeben wird, ſo iſt der groſse Schaden, welchen die ihr beygemiſchte Kalkerde verurſachen kann, augenſcheinlich. Daſs eine Auflöſung der gebrannten Kalkerde als Kalkwaſſer ſehr häufig innerlich gebraucht wird, iſt hier kein Einwurf, da hier die Kalkerde in einer groſsen Menge Waſſer vertheilt iſt, und dieſes Kalkwaſſer über dieſs in andern Fällen gebraucht wird, als die Magneſia.

Eine erſt neuerlich vorgeſchlagene Methode, die gebrannte Magneſia zu bereiten *), verdient keine Empfehlung. Wenn man nämlich Glauberſalz nach der bey der kohlenſauren Magneſia beſchriebenen Methode, oder *Tartarus vitriolatus* (ſchwefelſaures Kali), durch eine Zerſetzung des Digeſtiv- und Bitterſalzes bereitet hat, ſo ſoll man die nicht kryſtalliſirbare Lauge, welche in beiden Fällen ſalzſaure Bittererde enthält, zur Trocknifs einkochen, und die trockene Maſſe in eine Retorte bringen, an welche eine Vorlage lutirt wird. Man gibt nun ſehr ſtarkes Glühefeuer, welches ſo

*) Jahrbuch der Pharmacie 1798, S. 258.

lange unterhalten wird, bis weder Dampf noch Feuchtigkeit mehr in die Vorlage übergehen. In der Retorte findet sich nun die Bittererde mit noch anhängenden salzigen Theilen verunreinigt, die durchs Abschlämmen mit kochendem Wasser weggebracht werden, worauf man sie trocknet. In der Vorlage findet sich sehr concentrirte Salzsäure. Es ist zwar ausgemacht, dass die salzsaure Bittererde im Glühefeuer zersetzt wird, und die Säure fahren lässt, doch hält sie den letzten Antheil der Säure sehr hartnäckig an sich, und es kommt darauf an, ob dieser mit der Bittererde eben das so leicht auflösliche Salz wie vorher bildet, welches durchs Auslaugen mit den andern vorher in der trockenen Masse noch vorhandenen Salzen zugleich weggeschafft werden kann oder nicht; denn wenn diese Verbindung nichts anderes als noch eine unzersetzte Quantität der schon erwähnten neutralisirten salzsauren Bittererde wäre, warum hält sie denn die Säure länger zurück? Häufige Beyspiele zeigen, dass verschiedene Erden und Metalloxyde mit sehr wenig Säure verbunden sehr schwer auflösliche Verbindungen geben, dass hingegen dieselben mit den Säuren neutralisirt, leicht auflöslich sind, und könnte dies hier nicht auch der Fall seyn? Doch dies ganz bey Seite gesetzt, so erhält man doch hierbey keine reine Magnesia, da dieselbe nach dem Auslaugen getrocknet werden muss, wo sie Kohlensäure aus der Luft in sich nimmt, und Wasser hat schon während des Auslaugens wieder angezogen; um sie also rein zu erhalten, musste man

ſie zum zweyten Mahle glühen, und nun berechne man die Koſten der Feuerung.

Die reine Bittererde muſs ſich ohne Aufbrauſen in Säuren auflöſen, ſonſt enthält ſie Kohlenſäure. Die ihr beygemiſchte Kalkerde läſst ſich auf mancherley Art entdecken. Wenn man nämlich die Bittererde mit Waſſer übergieſst, ſo muſs dieſes ohne allen Geſchmack bleiben, auch darf ſie, mit wenigem Waſſer übergoſſen, ſich nicht erhitzen; doch iſt die ſicherſte Probe auf Kalkerde das Zuſammenreiben der friſch gebrannten Magneſia mit etwas ätzendem Sublimat (40.) und Waſſer; entſteht hierdurch eine gelbe Farbe, ſo war Kalkerde zugegen, welche den Queckſilberkalk aus dem Sublimat mit gelber Farbe ausſcheidet, da hingegen die reine Bittererde das Sublimat gar nicht zerlegt.

Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 1ſter Theil. §. 370—372.

Handbuch der Apothekerkunſt von J. F. Weſtrumb. §. 552 u. 553.

Verbeſſerungen pharm. chemiſcher Operationen von J. F. A. Göttling, S. 69.

Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbſtädt, 3ter Theil. 1808.

68) *Natrum ſeu natron aceticum, ſoda acetata, alcali minerale acetatum, Terra foliata tartari cryſtalliſabilis.* (Eſſigſaures Natron, eſſigſaures Mineralalkali, Sodaeſſigſalz, kryſtalliſirbare Blättererde.)

Man ſättige in einem zinnernen oder irdenen Gefäſse über dem Feuer eine beliebige Menge koh-

lenſaures Natron (69.) mit deſtillirtem Eſſig (2.), wobey die aus dem Natrum entbundene Kohlenſäure unter Aufſchäumen entweicht. Um das Salz ſchon kryſtalliſirt zu erhalten, thut man aber doch wohl, das Alkali etwas hervor ſtechen zu laſſen. Die filtrirte Lauge wird nun im zinnernen Keſſel ſo weit abgedampft, bis ein auf kaltes Blech gebrachter Tropfen nach dem Erkalten Kryſtalliſationsſpuren zeigt. Zur Erhaltung ſchöner Kryſtalle trägt das gelinde Abdampfen viel bey. Man überläſst die Lauge an einem kalten Orte der Kryſtalliſation. Es ſchieſsen ausgezeichnete ſpieſsige Kryſtalle mit geſtreiften Seitenflächen an, die, wenn das Natrum in der Lauge prädominirt, an der Luft verwittern. Ihr Geſchmack iſt etwas ſtechend und ſcharf, im Weingeiſte ſind ſie unauflöslich.

Auf eine andere Art kann man dieſs Salz durch doppelte Wahlverwandtſchaft bereiten. Man ſättigt reine kohlenſaure Kalkerde, wozu ſich am beſten reiner Kalkſpath oder Marmor, in Ermangelung derſelben aber auch reine eiſenfreye Kreide, ſchickt, mit deſtillirtem Eſſige und dampfe die Flüſſigkeit bis auf ein Drittel ein, worauf man ſie filtrirt. Das Gewicht der verbrauchten Kalkerde bemerke man genau, und mache nun eine concentrirte Auflöſung von zwey Theilen Glauberſalz gegen einen Theil Kalkerde. Beide Auflöſungen gieſse man kalt zuſammen, und zwar die Glauberſalzauflöſung in kleinen Portionen zu der erſten, bis weiter kein Niederſchlag entſteht. Die Flüſſigkeit wird hierauf abfiltrirt, abgedampft und zur Kryſtal-

liſation hingeſtellt, zuerſt wird ſich noch etwas Gyps auskryſtalliſiren, und hierauf ſchieſst das eſſigſaure Natrum an, welches noch mit etwas Gyps verunreinigt iſt, von welchem es durch neue Auflöſung und Kryſtalliſation befreyt werden muſs.

Es verbindet ſich bey dieſer Operation die Schwefelſäure des Glauberſalzes mit der Kalkerde, wodurch Gyps entſteht, welcher als ſehr ſchwer auflöslich zu Boden fällt. Das Natrum aus dem Glauberſalze tritt nun zu der Eſſigſäure, und es entſteht eſſigſaures Natrum, welches in der Flüſſigkeit aufgelöſt bleibt. Doch erhält man bey dieſer Methode das Salz ſelten, und dann nur durch wiederholtes Auflöſen und Kryſtalliſiren ganz rein, theils wegen des mit aufgelöſten Gypſes, welcher die Kryſtalliſationen verunreinigt, theils wegen des Glauberſalzes, welches, wenn es etwas im Ueberſchuſs zugeſetzt würde (was nicht leicht zu vermeiden iſt), mit dem eſſigſauren Natrum zugleich kryſtalliſirt, und gar nicht durch die Kryſtalliſation abgeſchieden werden kann. Iſt das Salz bloſs zur Deſtillation der concentrirten Eſſigſäure (4.) beſtimmt, ſo kann dieſe Gewinnungsmethode ohne Nachtheil befolgt werden; bey ſeinem arzeneylichen Gebrauch hingegen muſs man ſich vorher von ſeiner Reinheit überzeugen, indem man es auf Schwefelſäure und Kalkerde prüft. Erſteres geſchieht durch die ſalzſaure Baryterdenauflöſung (26.), welche keinen Niederſchlag (ſchwefelſaure Baryterde) hervorbringen darf. Eine Auflöſung der Sauerkleeſäure (12.) oder des Sauerkleeſalzes darf ebenfalls kei-

ne Trübung bewirken, weil dieſe die Kalkerde zu erkennen gibt, denn die Sauerkleeſäure ſcheidet die Kalkerde aus allen Verbindungen, und bildet mit ihr einen ſchwer auflöslichen Niederſchlag.

Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 2ter Theil, §. 1959.

Handbuch der Apothekerkunſt von J. F. Weſtrumb, §. 778 u. 779.

Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbſtädt. 3ter Theil. 1808.

69) *Natrum carbonicum cryſtalliſatum, Alcali minerale cryſtalliſatum, Soda depurata, Sal Sodae, Sal Rochette.* (Kryſtalliſirtes kohlenſaures Natron, oder Mineralalkali, Sodaſalz.)

Die ausgezeichneten Eigenſchaften des Natrums, wodurch es ſich auch beſonders von dem Kali (55.) unterſcheidet, ſind folgende. Es iſt im kohlenſauren Zuſtande ſehr leicht kryſtalliſirbar, doch erhalten wir es auf den gewöhnlichen Wegen nie vollkommen mit Kohlenſäure geſättigt, hierin ſtimmt es zwar mit dem Kali überein, aber letzteres zerflieſst in dieſem Zuſtande an der Luft, da hingegen das Natron nicht nur leicht kryſtalliſirbar iſt, ſondern die Kryſtalle deſſelben ſetzen umgekehrt ihr Kryſtalliſationswaſſer an die Luft ab, und verwittern. Mit den Säuren bildet es leicht kryſtalliſirbare Salze, doch ſteht es in der Verwandtſchaft zu denſelben dem Kali nach, und wird durch dieſes ausgeſchieden. Hierauf gründen ſich die verſchiedenen Gewinnungsmethoden deſſelben, wovon ich folgende anführe.

Herr Prof. Göttling hat zuerſt eine Methode bekannt gemacht, das Natron aus dem Glauberſalze abzuſcheiden. Man löſe 8 Theile kryſtallifirtes Glauberſalz und drey Theile gereinigtes kohlenſaures Kali in einer hinreichenden Menge kochenden Waſſers auf, man filtrire die Auflöſung und überlaſſe ſie an einem kalten Orte der Kryſtalliſation. Es ſchieſst zuerſt ſchwefelſaures Kali (*Tartarus vitriolatus*) an. Die Lauge liefert nach wiederholtem Abdampfen immer noch das nämliche Salz, bis daſſelbe ziemlich vollkommen ausgeſchieden iſt, worauf ſich das kohlenſaure Natrum kryſtallifirt. Die erſte Kryſtalliſation iſt zwar noch mit etwas ſchwefelſaurem Kali verunreinigt, die nachfolgenden aber ſind mehrentheils ſehr rein, auch die erſte Quantität kann durch nochmahliges Auflöſen und Kryſtalliſiren rein dargeſtellt werden. Wird die Lauge nur langſam und nicht zu ſtark abgeraucht, ſo erſcheinen die Kryſtalle als vierſeitige Säulen, mit abgeſtumpften Seitenkanten, und dachförmigen Endflächen, bey übereilter Evaporation hingegen kryſtallifirt dieſes Salz in über einander gehäuften rhomboidaliſchen Tafeln oder Blättern. Dieſe Operation gründet ſich auf die wechſelſeitige Zerlegung des Glauberſalzes und des kohlenſauren Kali's. Die Schwefelſäure des erſtern verbindet ſich mit dem Kali zu ſchwefelſaurem Kali, welches wegen ſeiner Schwerauflöslichkeit zuerſt anſchieſst. Das aus dem Glauberſalz abgeſchiedene Natrum nimmt nun die vorher mit dem Kali verbundene Kohlenſäure in ſich auf, und kryſtallifirt als kohlenſaures Natron,

trum, wegen seiner Leichtauflöslichkeit, erst bey starker Concentration der Lauge, wenn das erste Salz schon gröfsten Theils ausgeschieden ist. Es ist daher diese Methode der Zerlegung des Kochsalzes durch Kali sehr vorzuziehen, weil dort die Auflösbarkeit beider Salze nur wenig verschieden ist. Noch vortheilhafter und geschwinder arbeitet man, wenn man 2 Pfund, nicht krystallisirtes, sondern völlig trockenes zerfallenes, Glaubersalz mit anderthalb Theilen reinen kohlensauren Kali mengt, das Gemenge in einem bedeckten Tiegel zum Flusse bringt, die fliefsende Masse in einen eisernen Mörser oder Kessel ausgiefst und pülvert. Diese gepülverte Masse übergiefse man mit 3 Theilen reinen kochenden Wassers und lasse sie 4 bis 6 Stunden an einem temperirten Orte stehen, während welcher Zeit sie einige Male umgerührt wird. Man scheidet hierauf die überstehende Flüssigkeit von dem unaufgelöften Salz durch Leinwand und stellt sie in die Kälte, wo dann das kohlensaure Natron heraus krystallisirt, und durch wiederholtes Abdampfen gänzlich ausgeschieden werden kann. Man hat hierbey den Vortheil, dafs das schwefelsaure Kali wegen des wenigen Wassers, welches nur das Natrum auflöfen kann, nicht erst durch die Krystallisation abgeschieden werden darf, sondern gleich unaufgelöst zurück bleibt, indefs enthält doch der erste Anschufs des Natrums noch etwas davon, und mufs daher weiter gereinigt werden.

Aus dem Kochsalze wird das Natrum durch das Kali ebenfalls abgeschieden, es geht dabey die

nämliche Wechſelzerlegung vor ſich, und die Produkte ſind kohlenſaures Natron und ſalzſaures Kali (Digeſtivſalz); allein, wie ſchon erwähnt, iſt die Abſcheidung beider Salze ſchwieriger als im vorigen Falle, und die letzte Kryſtalliſation iſt als reines Natrum zu betrachten, indeſs beſteht auch dieſe die Proben auf Salzſäure nicht. Die Verfahrungsart iſt folgende. Man löſe 16 Theile Kochſalz und 20 Theile reines kohlenſaures Kali in 30 bis 32 Theilen kochenden Waſſers auf, die Auflöſung wird filtrirt und zur Kryſtalliſation hingeſtellt. Es kryſtalliſirt zuerſt eine Quantität Digeſtivſalz in ſpieſsichten, kryſtallten, oder vielmehr in ſehr dünnen Säulen, man gieſst nun die Lauge ab, und ſtellt ſie ohne weitere Evaporation an einen kalten Ort, wo nun eine Partie Natrum, aber jederzeit mit noch etwas Digeſtivſalz, anſchieſst. Die Lauge wird wiederholentlich abgedampft und man verfährt wie vorher, indem man nämlich zuerſt die Kryſtalliſation des Digeſtivſalzes abwartet, dann die Lauge abgieſst, und an einen etwas kältern Ort bringt, um das Natrum anſchieſsen zu laſſen. Es iſt ſchon erwähnt, daſs hier keine reine Scheidung bewerkſtelligt werden kann, und wenn man auch wirklich das erhaltene kryſtalliſirte Natrum mehrere Male von neuem auflöſt, und kryſtalliſiren läſst, denn das Digeſtivſalz iſt viel zu leicht auflöslich, um durch die Kryſtalliſation von dem Natrum rein abgeſchieden werden zu können, und über dieſs gelingt dieſe Arbeit auch nur im Winter, im Sommer ſchieſst beides zugleich an, es bleibt auch wegen des groſsen Volumens der Di-

geſtivſalzkryſtalle ſehr viel Natrum daran hängen, und man kann daher nicht einmal das erſtere, welches ohne dieſs wenig gebraucht wird, ohne nochmalige Auflöſung und Kryſtalliſation anwenden. Im Groſsen iſt dieſe Arbeit noch weit ſchwieriger als im Kleinen. Indeſs zu verſchiedenen Zwecken anwendbares Natron erhält man wol, aber niemals reines. Herr van Mons hat dieſe Gewinnungsmethode des Natrons ſehr verbeſſert, man ſetzt nämlich der Auflöſung ätzenden Kalk zu, dieſer entzieht dem Natrum die Kohlenſäure und macht es dadurch unkryſtalliſirbar, man kann alſo durch das Abdampfen und Kryſtalliſiren alles Digeſtivſalz ausſcheiden, und die rückſtändige Lauge, welche das ätzende Natrum enthält, wird entweder nach der von Hermbſtädt angegebenen Methode (55.) an einen Ort geſtellt, wo ſie Kohlenſäure wieder anzuziehen Gelegenheit hat, oder man kocht ſie bis zur Trocknifs ein, mengt die Maſſe mit Kohlenſtaub und glüht ſie unter beſtändigem Umrühren in einem unbedeckten Schmelztiegel. Gut iſt es, wenn die Kohle in hinreichender Menge genommen wird, um das leichte Zuſammenflieſsen des Natrums zu verhüten. Bey der Berührung mit der atmoſphäriſchen Luft verbrennt hier die Kohle, und es entſteht Kohlenſäure, welche ſich mit dem Natrum verbindet. Man löſt die Maſſe im Waſſer auf, und nach dem Filtriren kryſtalliſirt ziemlich reines kohlenſaures Natrum. Doch hat man, ehe man ſich dieſer Arbeit unterzieht, zu bedenken, daſs mit derſelben ebenfalls Unannehmlichkeiten verknüpft ſind, denn es bleibt entweder in dem rück-

ſtändigen Oxydbrey eine groſse Menge Natron hängen, welches man verliert, oder wenn man dieſes durch häufiges Auslaugen gewinnen will, ſo zieht es während der Zeit Kohlenſäure an, und es kryſtalliſirt dann doch ein Theil kohlenſaures Natron mit dem Digeſtivſalze zugleich, dennoch iſt dieſe Verfahrungsart der erſten weit vorzuziehen.

Man kann ſich auch das kohlenſaure Natron verſchaffen, wenn man trockenes gröblich zerſtoſsenes Glauberſalz mit dem vierten Theil ſeines Gewichts Kohlenſtaub zuſammen ſchmelzt, das Gemenge muſs, um den Zutritt der Luft zu vermeiden, auch mit einer Schicht Kohlenſtaub bedeckt werden, und der Tiegel darf höchſtens zwey Drittel damit angefüllt ſeyn. Man löſt die geſchmolzene Maſſe mit Waſſer auf, filtrirt ſie und ſtellt ſie an einen Ort, wo viel Kohlenſäure vorhanden iſt, z. B. auf den Boden des Laboratoriums oder in den Keller, man läſst ſie hier ſo lange ſtehen, bis etwas von der Flüſſigkeit mit Säure weder einen Niederſchlag gibt, noch Schwefelwaſſerſtoffgas entwickelt. Man ſondert hierauf die Lauge von dem Bodenſatze, welcher theils Schwefel, theils Kohle iſt, ab und evaporirt bis zum Kryſtalliſationspunkte, wo dann in der Kälte kohlenſaures Natrum kryſtalliſirt, doch iſt dieſes ſelten rein, ſondern mehrentheils enthält es auch Glauberſalz. Daſs, durch das Zuſammenſchmelzen des Glauberſalzes mit Kohlenſtaub, geſchwefeltes Natron entſteht, iſt ſchon bey der geſchwefelten Kalkerde (28.) und dem geſchwefelten Kali (57.) gezeigt worden. Beym Ausſtellen der Auflöſung an eine

viel Kohlenſäure haltende Luft zieht das Natron die Kohlenſäure an ſich, wodurch ſo wohl der Schwefelwaſſerſtoff als der Schwefel ausgeſchieden werden; zugleich wirkt aber auch der Sauerſtoff der Luft ein, und verwandelt einen Theil des Schwefels in Schwefelſäure, welche ſich mit dem kohlenſauren Natron verbindet, und dieſes verunreinigt. Um allen Schwefelwaſſerſtoff von dem Natron abzuſcheiden, wird eine ſehr lange Zeit erfordert, und deſshalb wird man auf dieſem Wege nur ſelten ein reines kohlenſaures Natron erhalten, und es kann nur zu verſchiedenen Arbeiten, z. B. zu Schwefelbereitungen, nicht aber zum mediziniſchen Gebrauch, angewendet werden. Das Natron findet ſich auſser der Verbindung mit Salzſäure und Schwefelſäure als Kochſalz und Glauberſalz, auch mit Kohlenſäure verbunden ſehr häufig in der Natur. In Ungarn, in dem Diſtrikte Debrezin, finden ſich einige Seen, aus welchen man, wenn ſie ausgetrocknet ſind, dieſes Salz gewinnt. Es wird in eigenen dazu eingerichteten Fabriken gereinigt, und wir erhalten es unter dem Namen ungariſche Soda in ſehr reinem Zuſtande, denn wenn man dieſes trockene feſte Salz in Waſſer auflöſt, und die filtrirte Auflöſung zur Kryſtalliſation befördert, ſo ſchieſst völlig reines kohlenſaures Natrum daraus an. In einigen heiſsen Ländern wittert auch kohlenſaures Natrum aus dem Erdboden aus, ſo wie man auch ſchon bey uns zuweilen an den Mauern einen Anflug von kohlenſaurem Natrum wahrnimmt. Seit dem wir ſo viele Ausſcheidungsmethoden des Natrums kennen, welche ich, um nicht zu

weitläuftig zu werden, hier übergehen mufs, gewinnt man daſſelbe nur ſelten durch das Auflöſen und Kryſtalliſiren der Soda, welche wir aus Spanien und Frankreich erhalten, und deren geringer Gehalt oft die Mühe des Auslaugens nicht vergütet, der Unreinheit des gewonnenen Salzes nicht zu erwähnen. Zwar bereitet man in Aegypten eine ſehr gute Soda, ſie kommt aber im Handel nicht bis zu uns. Man gewinnt die Soda von mehreren am Meeresſtrande wachſenden Pflanzen, welche auch zu dieſem Behuf angebauet werden. Das abgemähete trockene Kraut wird in Bunde gebunden, welche man in Gruben zuſammen häuft und anzündet, wenn die Aſche derſelben nach dem Verbrennen noch glüht, wird ſie durchgekrükt, wobey dieſelbe einen Anfang des Schmelzens erleidet, und in dieſem Zuſtande erhalten wir ſie. Beſonders benutzt man hierzu die *Reaumuria vermiculata*, *Salſola Kali*, *Salſola Soda*, *Sativa* und *Tragus*, *Meſembryanthemum copticum*, *Chenopodium maritimum*, und einige Arten der *Salicornia*. Die Soda enthält jederzeit fremde Salze beygemiſcht, beſonders aber Glauberſalz, Digeſtivſalz und Kochſalz, und ihr ſchwefelichter Geruch, welcher ſich beym Anfeuchten zeigt, beweiſet, daſs ein Theil des Glauberſalzes während des Glühens, durch noch vorhandene unzerſetzte Kohle zerlegt, und in geſchwefeltes Natrum verwandelt worden iſt, deſshalb erfordert die Lauge oft mehrere Tage, ehe ſie kryſtalliſirt, weil das Natrum noch nicht genug Kohlenſäure enthält, um kryſtalliſiren zu können. Das erhaltene Natrum mufs noch durch öfteres Auflöſen

und Kryſtalliſiren gereinigt werden, ehe man es zum Medizinalgebrauch verwenden kann.

Wir mögen das Natron nach irgend einer der bereits angegebenen Methoden gewinnen, ſo iſt es noch nicht vollkommen mit Kohlenſäure geſättigt, denn es nimmt weit mehr Kohlenſäure in ſich auf, als das Kali, und da auch das Kali, wie ſchon am gehörigen Orte (55.) erwähnt worden iſt, in ſeinem gewöhnlichen Zuſtande nicht ganz mit Kohlenſäure geſättigt iſt, ſo ſieht man leicht ein, daſs das durch das Kali ausgeſchiedene Natrum verhältniſsmäſsig noch weniger enthalten muſs, da es nur die Kohlenſäure des Kali's aufzunehmen Gelegenheit hat, ob es gleich eine noch gröſsere Menge Kohlenſäure, als das vollkommen geſättigte Kali enthält, aufzunehmen im Stande iſt. Man kann die Sättigung des Natrums mit Kohlenſäure auf die ſchon bey dem Kali beſchriebene Art vornehmen, am geſchwindeſten erreicht man den Zweck im Woulfiſchen Apparat. Das vollkommen mit Kohlenſäure geſättigte Natron unterſcheidet ſich beträchtlich von dem gewöhnlichen. Es iſt im Waſſer ſchwerer auflöslich, und die Auflöſung hat einen ſehr milden gar nicht alkaliſchen Geſchmack, auch reagirt ſie nicht mehr alkaliſch. Es geht aber ſchon beym ſtarken Einkochen dieſer Auflöſung ein Theil der Kohlenſäure wieder fort, und deſshalb darf ſie nur langſam abgedunſtet werden. Man macht jetzt mediziniſchen Gebrauch von dieſem Salze, da man ſonſt nur das gewöhnliche kohlenſaure Natrum anwendete. In

225 Theilen des erfteren ganz trockenem Salze find 100 Theile Kohlenfäure enthalten.

An der Luft verliert das kryftallifirte Natron, wie fchon erwähnt ift, fein Kryftallifationswaffer und zerfällt in ein weifses Pulver, welches häufiger als das kryftallifirte Salz gebraucht wird. Um es zu erhalten, kann man auch das Salz in einem reinen eifernen Keffel unter beftändigem Umrühren fo lange über dem Feuer halten, bis daffelbe in ein völlig trockenes weifses Pulver verwandelt ift. Will man es aber an der Luft zerfallen laffen, wobey man es lockerer erhält, fo breitet man die Kryftalle, in einen bis zwey Zoll hohen Schichten, auf mit Papier belegten Brettern oder Sieben aus, und ftellt diefe leicht bedeckt entweder in eine mäfsig warme Stube, oder in den Luftzug. Das weifse Pulver wird von den ganzen Stücken durch ein Sieb abgefondert, und letztere von neuem hingeftellt.

Das reine kohlenfaure Natrum erfcheint entweder als ein vollkommen weifses Pulver, oder in farbenlofen Kryftallen. Es darf weder Kochfalz, Digeftivfalz, noch Glauberfalz enthalten, fo wie es auch, wenn es aus der Soda erhalten wurde, keinen fchwefelichten Geruch oder Gefchmack haben darf. Auf die beiden erfteren Salze prüft man es, indem man daffelbe vorher mit Effigfäure fättiget und hierauf etwas Silberauflöfung (25.) zufetzt, es darf kein käfichter Niederfchlag entftehen, weil diefer die Gegenwart der Salzfäure beweift. Mit Baryterdenauflöfung (26.) darf die mit Effigfäure gefättigte Natronauflöfung ebenfalls keine Trübung erleiden, weil

ſie ſonſt Schwefelſäure enthält, doch iſt die genaue Sättigung und ſicherer noch die Ueberſättigung mit Säure nothwendig, weil ſonſt das kohlenſaure Natrum auf jeden Fall einen Niederſchlag mit dieſen Auflöſungen hervor bringen würde. *)

Syſtem. Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 3ter Th. §. 419—423.

Pharmacologie von eben demſelben, 2ten Theils 2ter Band, S. 68.

Apothekerlexicon von D. S. Hahnemann, 2ten Theils 2te Abth. S. 225—229.

Praktiſche Verbeſſerungen chem. pharm. Operationen von D. J. F. A. Göttling, 1789. S. 90.

Syſtem. Grundriſs der allgem. Experimentalchemie von D. S. F. Hermbſtädt, 2te Aufl. 2ter Bd., S. 28—38. und S. 63.

Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie, von Hermbſtädt. 3ter Theil. 1808.

70) *Natrum phosphoricum*, *Alcali minerale phosphoratum*, *Soda phosphorata*. (Phosphorſaures Natron oder Mineralalkali.)

Man verbinde die flüſſige Phosphorſäure (13.), welche man durch Schwefelſäure aus den Knochen abgeſchieden hat, mit reinem kohlenſaurem Natron, ſo, daſs letzteres merklich prädominirt. Es entſteht jederzeit hierbey ein Niederſchlag, von welchem die Flüſſigkeit durchs Filtrum

*) Nach meiner Angabe wird in der chemiſchen Fabrik zu Schönebeck bey Magdeburg eine vortreffliche Soda aus Küchenſalz bereitet, und aus dieſer durchs Auflöſen und Kryſtalliſiren ein ſehr reines kohlenſaures Natron geſchieden, welches chemiſch rein iſt, und ſehr wohlfeil, der Zentner für 16 Thaler, verkauft wird. *H.*

geſchieden wird. Man dampft dieſelbe ab, und überläſst ſie, wenn ſie den gehörigen Grad der Concentration erreicht hat, der Kryſtalliſation. Der rückſtändigen nicht kryſtalliſirten Lauge wird nur beym weiteren Abdampfen noch etwas kohlenſaures Natrum zugeſetzt, welches die Kryſtalliſation befördert.

Dieſe Vorſchrift wird zwar in den mehreſten Apotheker-Büchern gegeben, allein man wird hierbey nie ein völlig reines phosphorſaures Natron erhalten, denn es iſt ſchon bey der Bereitung der Phosphorſäure gezeigt worden, daſs dieſelbe nach der Abſcheidung durch die Schwefelſäure aus den Knochen noch Gyps und Kalkerde und überſäuerte phosphorſaure Kalkerde aufgelöſt enthält. Bey der Sättigung mit Natron wird zwar ſo wohl die in dem Gypſe vorhandene, als auch die durch die freye Phosphorſäure aufgelöſt erhaltene, Kalkerde ausgeſchieden, dagegen aber verbindet ſich die Schwefelſäure des Gypſes mit dem Natrum, und es wird daher jederzeit das auf dieſe Art bereitete phosphorſaure Natron etwas Glauberſalz enthalten, doch iſt dieſes bey Anwendung des Salzes als Arzeneymittel nicht nachtheilig. Um aber doch ein etwas reineres Salz zu erhalten, könnte man die zur Syruppsdicke abgedampfte Phosphorſäure erſt mit Alkohol auf die bey der Phosphorſäure bereits beſchriebene Art reinigen, wodurch der Gyps weggeſchafft wird.

Das phosphorſaure Natron, wenn es vollkommen neutraliſirt iſt, kryſtalliſirt nicht, ſondern lie-

fert beym Abdunſten eine dem Gummi ähnliche Maſſe; iſt es hingegen mit Natrum überſättigt, ſo bildet es ſehr ausgezeichnete Kryſtalle, welche aber ſehr veränderlich, wegen der verſchiedenen Menge des freyen Natrums, erſcheinen, die gewöhnliche Kryſtalliſation iſt der Rhombus. Die Kryſtalle beſchlagen zwar an der Luft weiſs, aber ſie zerfallen nicht zu Pulver. Im Waſſer ſind ſie ſehr leicht auflöslich, im Weingeiſte aber gar nicht. Der Geſchmack iſt nicht unangenehm, dem des Kochſalzes ähnlich, weſshalb es auch jetzt ein beliebtes Laxiermittel iſt. Im Feuer ſchmilzt es mit Verluſt ſeines Kryſtalliſations-Waſſers zu einem weiſsen durchſichtigen Glaſe, welches im Waſſer wieder auflöslich iſt, und durch die Kryſtalliſation das vorige Salz wieder darſtellt.

Herr D. Hahnemann gibt zur Bereitung dieſes Salzes eine andere Vorſchrift. Es werden 2 Pfund reines verpraſſeltes Kochſalz mit einem Pfunde bis zur Trockniſs abgerauchter und geſchmolzener Phosphorſäure in einem gläſernen Mörſer genau gemengt, das Gemenge wird nun in einem porzellanenen Geſchirre in Fluſs gebracht, und ſo lange geſchmolzen, bis kein aufſteigender ſalzſaurer Dampf mehr bemerkbar iſt, wozu einige Stunden erfordert werden. Hierauf wird die ausgegoſſene gröblich zerſtoſsene Maſſe in 5 Pfund kochenden Waſſers aufgelöſt und filtrirt. Man dunſtet ſie nun ab, und ſtellt ſie in den Keller; nachdem ſie erkaltet iſt, wirft man einen guten Kryſtall ſchon fertiges phosphorſaures Natrum hinein, und überläſst ſie der Kryſtalliſation. Die nicht kryſtalliſirte Lauge wird von neuem abgedampft

und mit etwas kohlenſaurem Natrum vermiſcht, der Kryſtalliſation überlaſſen, welche man ebenfalls wieder durch Einwerfen eines vorher angeſchoſſenen Kryſtalls befördern kann, und dieſe Arbeit wird ſo oft wiederholt, bis kein bedeutender Anſchuſs mehr zu erwarten iſt. Bey dieſer Arbeit verbindet ſich die Phosphorſäure mit dem Natrum des Kochſalzes, wodurch die Salzſäure ausgeſchieden wird, welche in Dunſtgeſtalt entweicht; es kann daher dieſe Arbeit wegen des häufig entweichenden Dunſtes für die Lungen ſchädlich werden, wenn ſie nicht unter einem gut ziehenden Schorſteine vorgenommen wird, und auch dann noch mufs ſie beſchwerlich ſeyn, denn Zuſatz von kohlenſaurem Natrum bey der erſten Kryſtalliſation ſchreibt Herr D. Hahnemann nicht vor. Das Einwerfen eines Kryſtalls vom phosphorſaurem Natrum befördert die Kryſtalliſation. Wir finden dieſs auch bey mehreren Salzen, wenn man z. B. in eine erkaltete bis zum Kryſtalliſationspunkt evaporirte Salpeter- oder Glauberſalzlauge einen regelmäſsigen Salpeter- oder Glauberſalzkryſtall wirft, ſo kryſtalliſirt das Salz weit ausgezeichneter und regelmäſsiger. Herr Lowitz hat meines Wiſſens dieſe Bemerkung zuerſt gemacht. Um das phosphorſäure Natrum auf Schwefelſäure zu unterſuchen, mufs die Auflöſung vorher vollkommen mit reiner Salpeterſäure oder Eſſigſäure geſättigt werden. Hierauf ſetzt man einige Tropfen Salpeter oder ſalzſaure Barytauflöſung (26.) zu, welche, wenn ſie eine Trübung oder Niederſchlag bewirkt, die Schwefelſäure anzeigt. Eſſigſaure Baryterde darf hier

nicht angewendet werden, weil dieſelbe durch die Phosphorſäure auf jeden Fall zerlegt wird, und einen Niederſchlag hervor bringt, denn die phosphorſaure Baryterde iſt ebenfalls ſehr ſchwer auflöslich, hingegen hat die Salpeter- und Salzſäure eine nähere Verwandtſchaft zu der Baryterde als die Phosphorſäure, und es werden dieſe Auflöſungen nur durch die Schwefelſäure zerlegt; übrigens iſt ſchon erwähnt, daſs ein geringer Glauberſalzgehalt bey der mediziniſchen Anwendung nicht nachtheilig iſt, und er wird ſich auch jederzeit darin finden, wenn zur Bereitung nicht die reinſte, durchs Verbrennen des Phosphors erhaltene, oder die vorher mit Ammonium gereinigte Phosphorſäure angewendet wird.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band, S. 122.

Apothekerlexicon von D. S. Hahnemann, 1799. 2ten Th. 2te Abtheil. S. 230.

Handbuch der Apothekerkunſt von J. F. Weſtrumb, §. 969 und 970.

Syſtem. Grundriſs der allgemeinen Experimentalchemie von D. S. F. Hermbſtädt, 2te Aufl. 2ter Bd. S. 218. etc.

Hermbſtädts Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie. 3ter Theil. 1808.

71) *Oleum animale aethereum. Oleum animale Dippeli.* (Aetheriſches Thieröl, Dippels thieriſches Oel.)

Man ſchütte in einen niedern gläſernen Kolben eine Quantität des bey der trockenen Deſtillation

thierischer Stoffe *) erhaltenen empyreumatischen Oels, welches gewöhnlich unter dem Namen Hirschhornöl**) bekannt ist, beym Eingiefsen mufs man sich sehr hüten, dafs der obere Theil des Kolbens nicht mit Oel verunreinigt werde. Man giefst nun die Hälfte Wasser zu, worauf man einen reinen Helm entweder mit feuchter Blase oder mit Kleister bestrichener Leinwand luftdicht auflutirt. An den Schnabel des Helms bringt man ein leichtes Medizinglas, welches ebenfalls mit feuchter Blase luftdicht anlutirt wird. Zur Destillation ist ein sehr geringer Wärmegrad nöthig, und man thut daher besser, den Kolben mit gesiebter Asche, als mit Sand, zu umschütten. Im Anfange kann zwar das Feuer bis zum schwachen Aufwallen der Flüssigkeit verstärkt werden, allein man mufs, so bald die ersten Tropfen im Helme erscheinen, wieder abbrechen, und nun das Feuer nur so gelinde unterhalten, dafs der Helm nur lau, nicht warm ist. Es geht zuerst etwas ungefärbte wässerichte Flüssigkeit über, und nach einiger Zeit kommt Wasser und Oel zugleich. Man setzt die Destillation so lange mit gleichförmigem sehr schwachen Feuer fort, bis das Oel schwachgelb gefärbt erscheint. Das übergegangene Oel kann nicht

*) Man sehe die Bereitung des *Ammonii carbonici pyro-oleosi* No. 22.

**) Wenn man vortheilhaft arbeiten will, so darf man zu dieser Bereitung nicht das von den Droguisten gekaufte Hirschhornöl anwenden, denn oft erhält man daraus nur äufserst wenig und braun gefärbtes ätherisches Oel, weil sie das schwarze Oel mehrentheils erst auf dieses benutzen.

durch einen Scheidetrichter oder mit Baumwolle von der wäſſerichten Flüſſigkeit geſchieden werden, weil man alle Berührung der Luft ſo viel als möglich vermeiden muſs. Man gieſst es ſogleich in halbe Lothgläſer, in welche man vorher etwas deſtillirtes Waſſer gebracht hat, und welche ganz voll gefüllt werden müſſen, ſie werden ſogleich genau verſtopft, und entweder mit naſſer Blaſe feſt verbunden, oder mit Siegellack luftdicht verkittet. Am ſicherſten aber vermeidet man den Zutritt der Luft, wenn man die Gläſer mit Blaſe verbindet, dieſe in mäſsiger Wärme ſchnell abtrocknen läſst, und ſie hierauf mit Lackfirniſs überzieht; iſt dieſer getrocknet, ſo kann man entweder die Gläſer umgekehrt in eine verdünnte Alaunauflöſung ſtellen (bloſses Waſſer würde durch die Länge der Zeit faulicht werden), oder man umwickelt ſie noch ſicherer mit Bley, ſtellt ſie ebenfalls umgekehrt in eine Büchſe, und füllt dieſe zum Ueberfluſs noch ganz mit Sand an.

Nicht immer erhält man bey der erſten Deſtillation dieſes Oel ganz farbenlos. Es gehört viel Behutſamkeit dazu. Bey etwas zu ſtarkem Feuer, oder wenn, beym Eingieſsen des Hirſchhornöls in den Kolben, ein wenig davon im obern Theile hängen geblieben iſt, erſcheint es gelb oder bräunlich, und man muſs es dann mit gleichen Theilen Waſſer bey ſehr ſchwachem Feuer noch einmal überdeſtilliren. Einige ſetzen gleich bey der erſten Deſtillation dem Hirſchhornöl etwas Kohlenpulver, oder auch etwas kohlenſaures Alkali zu, und die Anwendung des erſteren kann ich deſshalb empfehlen, weil ich dabey

jederzeit ein ſehr reines weiſses Oel erhalten habe, ob mir gleich die Arbeit auch ohne allen Zuſatz recht gut gelungen iſt, nur das Waſſer darf nicht weggelaſſen werden, ſonſt erhält man ſelten ein reines Oel. Die wäſſerichte Flüſſigkeit, welche auch dann nur in geringerer Menge übergeht, wenn das brennzlichte Oel für ſich deſtillirt wird, war demſelben vorher gewiſs bloſs mechaniſch beygemengt, und trug mit zu deſſen flüſſiger Form bey, denn der Rückſtand nach der Deſtillation erſcheint dicker als vorher, doch trug nicht allein das Waſſer, ſondern auch das jetzt abgeſchiedene ätheriſch-thieriſche Oel mit zu deſſen Flüſſigkeit bey, das Waſſer enthält etwas kohlenſaures Ammonium, und iſt daher von derjenigen Flüſſigkeit, welche man bey der trockenen Deſtillation thieriſcher Körper mit dem empyreumatiſchen Oel zugleich erhält, nur durch ſeine gröſsere Reinheit verſchieden. Auch das hier erhaltene weiſse Oel wird nicht während der Deſtillation erzeugt, ſondern war ſchon in dem empyreumatiſchen Oel vorhanden.

Das hier erhaltene ätheriſch-thieriſche Oel zeigt ſehr auffallende Eigenſchaften. Von dem zurück bleibenden empyreumatiſchen Oel ſcheint es ſich in Hinſicht ſeiner Beſtandtheile bloſs durch einen gröſseren Gehalt an Waſſerſtoff und weniger Kohlen- und Sauerſtoff zu unterſcheiden. Bey der Berührung mit der Luft wird es in wenigen Minuten braun, und endlich ganz ſchwarz gefärbt, dabey wird Sauerſtoff aus der Luft abſorbirt. Man kann ſich davon überzeugen, wenn man in ein kleines

mit

mit Sauerſtoffgas (46.) gefülltes Medizinglas etwa 2 Drachmen von dem Oele gieſst, das Glas feſt verſtopft und einige Zeit ſchüttelt, die weiſse Farbe des Oels wird ſchon während des Eingieſsens in Braun und beym Schütteln in Schwarz verändert. Oeffnet man nach einiger Zeit das Glas unter Waſſer, ſo ſteigt dieſes in das Glas, und der Umfang deſſelben zeigt das Volumen der abſorbirten Luft an. Dieſe Erſcheinung läſst ſich folgender Maſsen erklären: ein Theil des in dem Oel enthaltenen Waſſerſtoffs verbindet ſich mit dem Sauerſtoff, wodurch Waſſer entſteht, der Kohlenſtoff kann ſich nun nicht mit der noch vorhandenen geringen Menge Waſſerſtoff verbunden erhalten, er wird daher zum Theil ausgeſchieden, und ertheilt dem Oele die ſchwarze Farbe, welches hierdurch überhaupt wieder in den Zuſtand des empyreumatiſchen Oels verſetzt wird. Es iſt hieraus zu ſchlieſsen, daſs bey der trockenen Deſtillation thieriſcher Stoffe, eigentlich nicht empyreumatiſches, ſondern ätheriſches Oel erzeugt wird, welches aber durch den vorhandenen Sauerſtoff in jenes umgeändert wird; und man würde vielleicht gleich ätheriſches Oel erhalten, wenn man die thieriſchen Stoffe, mit einem Sauerſtoff einſchluckenden Körper, z. B. Phosphor, oder Waſſerſtoffgas, während der trockenen Deſtillation in Berührung brächte, doch läſst ſich der Erfolg dieſes Verſuchs vorher nicht genau beſtimmen.

Der Geruch und Geſchmack dieſes Oels unterſcheiden ſich ſehr von denen des empyreumatiſchen. Der Geſchmack iſt durchdringend, aber nicht ſo bren-

nend wie der des letzteren. Der Geruch ist sehr stark balsamisch und nicht so widrig wie vom empyreumatischen Oel und wird sogar von einigen angenehm gefunden. Das Oel ist sehr flüssig und leicht entzündbar, nach Herrn D. Hahnemanns Angabe ist es fast eben so leicht wie der Schwefeläther, indem sein spec. Gewicht sich zu demselben verhält, wie 455 zu 446. Vom Wasser wird es nur in geringer Menge aufgenommen, im Weingeist ist es aber leicht auflöslich, so auch in der Essigsäure.

Die Güte dieses Oels besteht besonders in seiner Farbenlosigkeit, sollte es durch die Berührung der Luft braun gefärbt seyn, so kann es durch Rectification mit Wasser verbessert werden. Von den Droguisten und aus den Fabriken sollte man es niemals kaufen, selten wird es dann ganz weiss seyn. Seine Verfälschung mit einem fetten Oele findet sich bey der Auflösung in Weingeist, wobey letzteres zurück bleibt; auch muss es sich auf Papier getröpfelt bey der Erwärmung gänzlich verflüchtigen, ohne einen Fettfleck zu hinterlassen.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ter Theil, 1ster Band. S. 173.

Handbuch der Chemie von eben demselben, 2ter Theil, §. 1411 — 1415.

Verbesserungen pharm. chemischer Operationen von J. F. A. Göttling, S. 178.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbstädt, 3ter Theil, 1808.

## 72) *Phosphorus.* (Phosphor.)

Die Entdeckung dieſes jetzt für uns ſehr wichtigen Stoffes haben wir den alchemiſtiſchen Arbeiten eines Hamburgiſchen Kaufmannes, Namens Brandt, zu verdanken, welcher ihn im Jahre 1677 bey der Bearbeitung des Urins erhielt. Er hielt die Bereitungsart ſehr geheim. Kunckel erfand ihn zum zweyten Male, und erſt durch ihn wurde die damals freylich noch ſehr umſtändliche Bereitungsart deſſelben bekannt. Der berühmte Marggraf gab zuerſt einige vortheilhafte Bereitungsarten an, doch finden auch dieſe wenig Anwendung mehr, da wir jetzt noch vortheilhaftere Methoden kennen.

Der Phosphor wird jetzt häufig in Fabriken bereitet. Ich übergehe die älteren jetzt doch nicht mehr anwendbaren Vorſchriften gänzlich, um mich bey den neueren deſto länger aufhalten zu können.

Die gewöhnlichſte Methode beſteht darin, daſs man die durch Schwefelſäure aus den Knochen abgeſchiedene Phosphorſäure (13.), ohne ſie vorher zu reinigen, zur Trockniſs abraucht. Es ſcheidet ſich hierbey, wie ſchon bey Bereitung der Phosphorſäure gezeigt worden iſt, noch etwas Gyps und mit Phosphorſäure überſättigte Kalkerde aus, welche vor dem völligen Eintrocknen der Säure abgeſchieden werden müſſen.

Die trockene Säure wird nun mit der Hälfte Kohlenſtaub genau gemengt. Da das Zerreiben der Phosphorſäure wegen ihrer leichten Zerflieſsbarkeit an der Luft ſchwierig iſt, ſo kann man ſie, wenn ſie

bis zu einer dicken noch klebrichten Maſſe verdunſtet iſt, mit Kohlenſtaub durchkneten, und hierauf im Sandbade bey etwas ſtarkem Feuer zur völligen Trocknifs bringen. Ich habe dieſen Handgriff ſehr vortheilhaft gefunden, doch mufs man jederzeit vor der Deſtillation die Säure ſo trocken als möglich zu machen ſuchen, weil ſie ſich ſonſt in der Retorte aufbläht, und, wenn dieſe nicht grofs genug iſt, den Hals derſelben leicht verſtopft. Das Gemenge wird nun entweder in eine beſchlagene irdene, oder in Ermangelung derſelben auch in eine gläſerne Retorte gebracht, welche aber vorher mit einem Teig aus Bolus, Waſſer, und Schmelztiegelſcherben beſchlagen werden mufs. Man mauert nun die Retorte ſo in einen Ofen, dafs ſie mit Kohlen völlig bedeckt werden kann, der Hals derſelben wird mit einer feſt anlutirten Vorlage luftdicht verbunden. Die Vorlage mufs in dem obern Theile der Wölbung ein Loch haben, in welches eine pneumatiſche Röhre angebracht werden kann. Durch dieſe Oeffnung füllt man zuerſt ſo viel Waſſer in die Vorlage, bis die Mündung des Retortenhalſes wenigſtens einen halben Zoll hoch damit bedeckt iſt, hierauf kittet man den kurzen Schenkel eines pneumatiſchen Rohres, welcher nicht die Fläche des Waſſers berühren darf, luftdicht ein und leitet den ſichelförmig gebogenen Theil derſelben in eine Schüſſel mit Waſſer. Wenn ſo wohl der Beſchlag der Retorte, als das aus dem nämlichen Teig beſtehende Lutum vollkommen trocken iſt, gibt man erſt nur ganz gelindes Feuer, um die Retorte gleichförmig zu erwärmen, und dieſer gelinde Feuer-

grad muſs wenigſtens eine Stunde lang beybehalten werden. Man verſtärkt hierauf das Feuer ganz allmählich bis zum Glühen des Retortenbodens. Beym Eintragen der Kohlen hat man ſich zu hüten, daſs dieſelben nicht die glühende Retorte berühren, weil dieſe ſonſt leicht ſpringen kann. Man wird nun in der Vorlage die Flüſſigkeit getrübt und mit einer dünnen gelben, oft auch braunen, Haut überzogen finden, und der waſſerleere Theil derſelben iſt mit einem weiſsen Dunſt erfüllt. Aus der unter Waſſer geleiteten Oeffnung der Röhre treten Luftblaſen hervor, welche einen ſtarken Phosphorgeruch verbreiten. Bey näherer Prüfung dieſer Luft findet ſich, daſs ſie aus kohlenſaurem und gephosphorten Waſſerſtoffgas beſteht. Bey weiter fortgeſetzter Feuerung zeigt ſich der Phosphor in der Vorlage unter dem Waſſer als eine gelbe wachsähnliche Maſſe, in Anfangs kleinen, nach und nach gröſsern Körnern, die endlich wegen der hohen Temperatur des Waſſers zuſammen ſchmelzen. Die Retorte wird nun ganz mit glühenden Kohlen bedeckt, und man füllt hierauf den ganzen Ofen vollends mit todten Kohlen an, bey deren Niederbrennen man immer eher neue nachtragen muſs, ehe dieſe die glühende Retorte berühren können. Dieſen ſtarken Feuergrad unterhält man in der Vorlage, bis keine aus dem Waſſer aufſteigende Luftblaſen mehr bemerkbar ſind, und nun wird auch aus der Mündung der gekrümmten Röhre kein Gas mehr aufſteigen, man erhält jetzt die Retorte ungefähr noch eine halbe Stunde in ſtarker Gluth, läſst hierauf das Feuer

ausgehen, und nimmt erſt nach dem völligen Erkalten die Geräthſchaft aus einander, eher aber ja nicht, denn oft ſteckt in dem Retortenhalſe eine groſse Menge Phosphor; wird nun die Vorlage vor der gänzlichen Abkühlung abgenommen, ſo entzündet ſich dieſer bey Berührung der Luft, und kann beträchtlichen Schaden anrichten. Der erhaltene Phosphor iſt noch nicht rein, ſondern hat mehrentheils eine röthlich braune Farbe; dieſs rührt daher, weil ein Theil deſſelben während der Deſtillation ſchon eine angehende Oxydation erlitten hat, welcher nur mit dieſer Farbe erſcheint, gewöhnlich aber iſt er auch mit Kohlenſtaub verunreinigt, denn wenn dieſer mit der Phosphorſäure trocken gemengt wird, ſo wird ihm nichts von ſeiner Lockerheit benommen, und bey Entwickelung der Gasarten wird er mechaniſch mit herüber geriſſen. Gewöhnlich reinigt man ihn dadurch, daſs man die Phosphorſtückchen, aus welchen die klaren und hellen, welche keiner Reinigung bedürfen, erſt ausgeſucht werden können, auf ein Stückchen Leinwand legt, dieſe zuſammen windet und nun unter warmes Waſſer hält. Man preſst den geſchmolzenen Phosphor unter dem Waſſer durch die Leinwand, wo er ziemlich rein durchgeht, und die Unreinigkeiten zurück läſst. Aber ich rathe niemanden zur Befolgung dieſer Methode; nur ein ſehr geübter Arbeiter kann allenfalls gut dabey wegkommen, ob er gleich jederzeit eine beträchtliche Menge Phosphor verliert, die in der Leinwand hängen bleibt, aber mit Gefahr iſt dieſs jederzeit verbunden; denn ſoll der Phosphor leicht durch die

Leinwand gehen, so muss das Wasser beynahe kochend heiss seyn, und wer wird dann wol die Hände lange darunter bringen wollen; bleibt etwas Phosphor an dem Finger hängen, welches fast unvermeidlich ist, so entzündet er sich, wenn die Hand aus dem Wasser gezogen wird, wegen der hohen Temperatur, und man verbrennt sich Finger und Hände. Besser geht es noch, wenn man den Phosphor in ein kleines leinenes Säckchen bringt, dieses sehr fest verbindet, und nun in kochendes Wasser wirft. Man presst dies nun behutsam, entweder zwischen zwey eisernen Spateln, oder indem man ein Gewicht darauf stellt, das Wasser muss aber immer kochend erhalten werden. Der reine Phosphor wird nun noch in Stängelform gebracht, und man kann die Reinigung desselben mit dieser Arbeit verbinden, wobey man am besten wegkommt. Man nimmt Glasröhren, welche ungefähr $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ Zoll im innern Durchmesser haben, und an beiden Enden offen sind, man kittet an die obere Oeffnung einen kleinen blechernen Trichter; die untere verschliefst man genau mit einem Korkstöpsel. Die Röhren werden nun in einen Topf mit kochendem Wasser gestellt, und sie selbst werden damit gefüllt; man trägt hierauf die Phosphorstückchen in den Trichter, sie schmelzen und sinken in die Röhre hinab; nach dem vollkommenen Erkalten und Erstarren des Phosphors zieht man den unteren Stöpsel weg, und stöfst die Phosphorstange heraus. Will man den Phosphor zugleich reinigen, so verfährt man eben so, nur müssen die Röhren einige Stunden lang in kochend heissem Was-

ſer erhalten werden. Die unreinen Theile des Phosphors ſteigen in die Höhe, und dieſer wird endlich vollkommen rein und durchſichtig, man läſst ihn erkalten, ſtöſst ihn wie gewöhnlich aus der Röhre, und ſchneidet den obern Theil, welcher alle Unreinigkeiten enthält, ab, dieſer kann entweder von neuem gereinigt, oder zur Bereitung der Phosphorſäure durchs Zerflieſsen an der Luft gebraucht werden. Den reinen Phosphor hebt man unter Waſſer auf.

Das bey der Reinigung und Deſtillation gebrauchte Waſſer darf man nicht auf einen Hof gieſsen, wo Federvieh gehalten wird, denn man kann eine Henne mit einer ſehr geringen Quantität, höchſtens $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ Gran, tödten.

Man kann ſich zu der Deſtillation des Phosphors einen noch bequemeren, als den hier beſchriebenen, Apparat einrichten, welcher wegen ſeiner gröſseren Dauerhaftigkeit, beſonders bey der Bereitung im Groſsen, empfohlen zu werden verdient. Man läſst ſich einen 6 Zoll breiten und 8 Zoll hohen runden Kaſten von ſtarkem verzinnten Blech machen, deſſen oberer Rand eine halbzollbreite Kante hat, ſo, daſs ſich eine Glasglocke, oder auch nur ein umgeſtürztes Zuckerglas, ganz luftdicht aufkitten läſst. In der Seitenwand des Kaſtens wird 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll von dem Boden eine 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll breite Oeffnung angebracht, in welche eine 4 bis 6 Zoll lange kegelförmige blecherne Tute mit ihrer engern Oeffnung ſchief eingelöthet wird, ſo daſs die obere Oeffnung derſelben wie eine Vorlage mit dem Retortenhalſe luftdicht verbunden werden kann. Auf der entge-

gen gesetzten Seite werden zwey Oeffnungen mit 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll hervor stehenden Rändern angebracht, die eine dieser Oeffnungen berührt fast den Boden des Kastens, und ist so weit, dass sie mit einem Korkstöpsel gut verschlossen werden kann; die andere wird wenigstens 5 bis 6 Zoll von dem Boden entfernt, sie dient, um eine pneumatische gekrümmte Röhre bequem einkitten zu können. Der ganze Kasten wird nun so weit mit Wasser gefüllt, dass dieses wenigstens einen Zoll hoch über die Oeffnung der Tute steht; man kann also den Kasten etwas über die Hälfte anfüllen, von der Oeffnung der pneumatischen Röhre muss das Wasser wenigstens 1 bis 2 Zoll entfernt bleiben. Die Destillation ist ganz der vorigen ähnlich. Durch die mit der Retorte verbundene Röhre fliesst der Phosphor in den Kasten, die aufgestülpte Glocke dient dazu, um den Fortgang der Operation genauer beobachten zu können. Durch die pneumatische Röhre werden die entwickelten Gasarten abgeleitet, und durch die untere mit dem Stöpsel verschlossene Oeffnung lässt man nach beendigter Arbeit das Wasser so weit ab, dass dasselbe im Kasten nur ungefähr noch 2 Zoll Höhe beträgt, dies ist nothwendig, um der Luft Gelegenheit zu verschaffen in die Retorte zu dringen, weil sonst das Wasser zurück steigen würde; dabey muss aber die pneumatische Röhre unter Wasser bleiben, sonst dringt eine zu grosse Menge atmosphärischer Luft in die Geräthschaft, durch welche der noch warme Phosphor auf einmal entzündet werden kann. Die in der Geräthschaft vorhandene Luft aber kann, wenn

auch durch Ablaſſen des Waſſers etwas atmoſphäriſche Luft mit ihr gemiſcht werden ſollte, denſelben nicht leicht entzünden, weil ſie nur wenig Sauerſtoff enthält. Vor dem Auseinandernehmen muſs ſowohl die Geräthſchaft als die Retorte, aus ſchon angeführten Gründen, ganz ausgekühlt ſeyn.

Wenn wir die bey dieſer Deſtillation erhaltenen Produkte betrachten, ſo finden wir Phosphor, Phosphorwaſſerſtoffgas, kohlenſaures Gas, und in der Retorte bleibt die überflüſſig angewendete Kohle zurück. Die Kohle entzieht hier der Phosphorſäure, welche aus Phosphor und Sauerſtoff beſteht, den letzteren; es entſteht Kohlenſäure, der Phosphor wird in Freyheit geſetzt, und wegen ſeiner Flüchtigkeit durch die Hitze übergetrieben. Das kohlenſaure Gas entweicht ebenfalls. Wenn man auch die trockenſte Phosphorſäure zu dieſer Arbeit anwendet, ſo wird man doch jederzeit Phosphorwaſſerſtoffgas mit der Kohlenſäure zugleich erhalten. Dieſes entſteht entweder, indem ſich der immer in der Kohle vorhandene Waſſerſtoff mit etwas Phosphor verbindet, oder auch durch die Zerſetzung des noch in der Phosphorſäure und in der Kohle vorhandenen Waſſers; dieſes ſetzt ſeinen Sauerſtoff an den Phosphor ab, wodurch ein Theil deſſelben in unvollkommen oxydirten Zuſtand verſetzt wird, wie er ſich auch auf dem vorgeſchlagenen ſchwimmend findet, und der hierdurch ausgeſchiedene Waſſerſtoff verbindet ſich mit etwas Phosphor zu Phosphorwaſſerſtoffgas. Dieſes Gas hat im reinen Zuſtande die Eigenſchaft, ſich bey der Berührung mit der atmoſphä-

rischen Luft ohne angebrachtes Licht zu entzünden, hier aber findet diese Entzündung nicht so leicht Statt, weil es mit Kohlensäure gemischt übergeht. Dieses Gas enthält eine beträchtliche Menge Phosphor aufgelöst, und um daher dessen zu häufige Entwickelung, wobey viel Phosphor mit weggeführt wird, zu vermeiden, muss, wie schon erwähnt ist, die Phosphorsäure so trocken als möglich angewendet werden. Man schmelzt sie deshalb vor der Vermengung mit Kohle zu Glas, allein sie wird dann bey der Destillation durch die Kohle nicht so leicht unvollkommen zersetzt und es wird mehr Zeit und Feuerung erfordert.

Man erhält aus hundert Theilen gebrannter Knochen, durch die gewöhnliche Abscheidung der Phosphorsäure mit Schwefelsäure, bey der genauesten Arbeit höchstens nur fünf Theile Phosphor. Fourcroy und Vauquelin haben aber durch Versuche *) bewiesen, dass in 100 Theilen Knochen 16 Theile Phosphor vorhanden sind, welche also auch bey einer zweckmäfsigen Behandlung erhalten werden müssen. Diese grosen Chemiker fanden, dass die Phosphorsäure aus den Knochen durch die Schwefelsäure nicht vollständig ausgeschieden werde, indem ein Theil derselben mit der Kalkerde verbunden bleibe, und damit das bey der Phosphorsäure (13.) schon erwähnte Salz, welches aus Kalkerde und einem Ueberschusse von Phosphorsäure besteht, darstelle; sie fanden ferner, dass bey der Zerlegung von 100 Theilen Knochenerde 33 pro Cent dieses Salzes gebildet

*) Allgemeines Journal der Chemie, 2ten Bandes 12tes Heft, S. 699.

werden, und dafs man alfo die darin enthaltene Phosphorfäure verliert. Hundert Theile neutrale phosphorfaure Kalkerde enthalten nach ihnen 41 Phosphorfäure und 59 Kalkerde. In der mit Säure überfättigten kryftallifirbaren Verbindung hingegen fand fich das Verhältnifs der Säure zur Kalkerde wie 54, 46. Hieraus ergibt fich, dafs, weil bey der Zerlegung von 100 Theilen neutraler phosphorfaurer Kalkerde, 33 Theile des fauren Salzes erzeugt und durch die Kryftallifation ausgefchieden werden, von den vorhandenen 41 Theilen Phosphorfäure, in der eingedickten Flüffigkeit nur 17 Theile vorhanden find, weil die übrigen 24 mit der Kalkerde verbunden bleiben; man verliert alfo $\frac{3}{5}$ Phosphorfäure und folglich auch fo viel Phosphor. Um nun alle Säuren zu gewinnen, mufs man die Abfcheidungsmethoden derfelben von der Kalkerde kennen. Die Bürger fanden, dafs die mit Säure überfättigte phosphorfaure Kalkerde (welche fie *Phosphate acidule de chaux* nennen) durch Sauerkleefäure, durch kohlenfaures Ammonium, und durch falpeterfaures Bley zerfetzbar fey. Die Sauerkleefäure verbindet fich mit der Kalkerde und bildet damit einen fchwer auflöslichen Niederfchlag, von welchem nun die in der Flüffigkeit vorhandene ausgefchieden werden kann. Das kohlenfaure Ammonium zerfetzt diefe Verbindung, indem das Ammonium zur Phosphorfäure, die Kohlenfäure aber zur Kalkerde tritt und diefe unauflöslich ausfcheidet. Man könnte nun das phosphorfaure Ammonium zur Trocknifs abrauchen und mit Kohlenftaub einer Deftillation unterwerfen. Durch

die Kohle wird die Säure zerſetzt, der Phosphor wird frey, und die hierbey nach der ſchon gegebenen Aetiologie entſtehende Kohlenſäure verbindet ſich mit dem Ammonium; die Deſtillation würde alſo Phosphor und kohlenſaures Ammonium liefern. Aber theils wegen der Koſtbarkeit, theils wegen der Complication, iſt dieſe Methode nicht zu empfehlen, und die vollkommene Ausſcheidung der Säure kann am leichteſten durch ſalpeterſaures Bley geſchehen, wobey man folgender Maſsen verfährt.

Man löſt die Knochenerde in einer wohlfeilen Säure, z. B. Salz oder Salpeterſäure *), auf, welche vorher mit Waſſer genugſam verdünnt werden muſs. Hierauf bereite man ſich eine Auflöſung des Bleyes in Salpeterſäure. Man gieſst nun hiervon ſo lange in die Knochen-Auflöſung, als noch ein Niederſchlag entſteht; dieſer wird nun mit Waſſer ausgeſüſst, vollkommen getrocknet und mit Kohlenſtaub gemengt, worauf man ihn der Deſtillation ganz auf die beſchriebene Art unterwirft. Man erhält die nämlichen Produkte, nur daſs mit dem überflüſſigen Kohlenſtaube zugleich metalliſches Bley in der Retorte zurück bleibt. Die Erfinder erhielten nach dieſer Methode

*) Schwefelſäure kann hier aus mehreren Gründen nicht genommen werden, ſie löſt die Knochenerde nicht klar wie die genannten Säuren auf, ſondern es entſteht wie bekannt ſchwefelſaure Kalkerde (Gyps). Wollte man die überſtehende Flüſſigkeit mit ſalpeterſaurem Bley niederſchlagen, ſo würde mit dem phosphorſauren Bley zugleich ſchwefelſaures Bley niederfallen, wodurch bey der Deſtillation der Phosphor mit Schwefel verunreinigt werden würde.

aus 100 Theilen Knochenerde 0,12 Phosphor. Die Theorie dieſer Arbeit iſt folgende. Beym Zuſatz des ſalpeterſauren Bleyes zu der Auflöſung der Knochenerde verbindet ſich der Bleykalk mit der vorhandenen Phosphorſäure zu phosphorſaurem Bley, welches den Niederſchlag bildet. Es bleibt hier keine Phosphorſäure mit der Kalkerde verbunden, denn erſtere hat eine nähere Verwandtſchaft zu dem Bleykalk als zur Kalkerde. Wird dieſer Niederſchlag mit Kohle behandelt, ſo entzieht dieſe nicht nur der Säure den Sauerſtoff, ſondern ſie nimmt denſelben auch aus dem Bleykalke in ſich, und das Bley wird metalliſch hergeſtellt. Es wird alſo, wie im vorigen Falle, Phosphor und Kohlenſäure erzeugt, aber es geht ebenfalls Phosphorwaſſerſtoffgas mit über, welches entweder durch den in der Kohle enthaltenen Waſſerſtoff, oder durch die vorhandene Feuchtigkeit, erzeugt wird, und durch Entweichung dieſes Gaſes erklärt ſich auch die immer noch zu geringe Menge des erhaltenen Phosphors; denn es müſsten eigentlich aus 100 Theilen Knochenerde nicht 12, ſondern 16 Theile Phosphor erhalten werden. Wir wiſſen bereits, daſs in 100 Theilen der Erde 41 Theile Säure enthalten ſind. Nach Lavoiſier's genauer Angabe beſteht dieſe Säure aus $1\frac{1}{2}$ Theil Sauerſtoff und 1 Theil Phosphor, es werden alſo in 41 Theilen Säure noch etwas mehr als 16 Theile Phosphor vorhanden ſeyn müſſen.

Auf eine ähnliche Art kann man nun auch den Phosphor ſehr vortheilhaft aus dem Urin bereiten. Der friſche Urin enthält nämlich ſehr viel Phosphor-

säure, und diese ist darin theils mit Natrum, theils mit Ammonium und Kalkerde verbunden, die Phosphorsäure ist aber nicht mit der Kalkerde neutralisirt, sonst würde sie nicht auflöslich seyn, sondern sie ist im Ueberschusse vorhanden, und bildet nun die schon erwähnte auflösliche phosphorische Kalkerde, und deshalb wird auch das Lackmuspapier von dem frischen Urin geröthet. Um nun alle Phosphorsäure abzuscheiden, kann man entweder wie vorhin salpetersaures, allenfalls auch essigsaures, am vortheilhaftesten aber aufgelöstes salzsaures, Bley anwenden; in allen Fällen wird die Phosphorsäure aus ihrer Verbindung geschieden, und constituirt mit dem Bleykalke das phosphorsaure Bley. Da aber in dem Urin auch Salzsäure zugegen ist, so wird wegen dieser das ebenfalls schwer auflösliche salzsaure Bley zugleich niederfallen. Dies beeinträchtiget nun zwar die Güte des Phosphors nicht, aber man wird die Menge des zu erhaltenden Phosphors aus der Menge des Niederschlages nicht vorher beurtheilen können, und in dieser Hinsicht thut man besser, eine gesättigte kochend heisse Auflösung des salzsauren Bleyes gleich zur Präcipitation anzuwenden; dieses wird durch die phosphorsauren Neutralsalze ebenfalls zersetzt, die Salzsäure verbindet sich mit den alkalischen Basen derselben, und es kann blos reines phosphorsaures Bley niederfallen.

Der frisch bereitete Phosphor ist halb durchsichtig und von gelber Farbe, da man ihn aber unter Wasser aufbewahren muss, so wird er mit der Zeit undurchsichtig, und mit einer weissen Rinde über-

zogen. Das Waſſer nimmt dabey die Eigenſchaften einer ſchwachen Säure an. Der Phosphor entzieht nämlich dem Waſſer Sauerſtoff, es entſteht Phosphorſäure, welche die weiſse Rinde bildet, ſie wird nach und nach von dem Waſſer aufgelöſt, und um den Phosphor bildet ſich eine neue Rinde. Der durch die Zerſetzung des Waſſers frey gewordene Waſſerſtoff löſt einen Theil Phosphor auf und bleibt ebenfalls mit dem Waſſer verbunden, daher der phosphoriſche Geruch des letztern. Man kann den Phosphor von der Rinde befreyen, wenn man ihn auf die ſchon beſchriebene Art in heiſsem Waſſer ſchmelzt; er ſchmilzt ſchon vor dem Kochen des Waſſers. Dieſe Schmelzung aber muſs jederzeit unter Waſſer vorgenommen werden, weil ſich derſelbe ſchon bey einer Temperatur von 30° R. in der atmoſphäriſchen Luft entzündet. Im Dunkeln leuchtet der Phosphor, wenn er mit der atmoſphäriſchen Luft in Berührung iſt; die Erklärung hiervon iſt bereits bei der Phosphorſäure gegeben worden. Er iſt etwas zähe und läſst ſich mit der Schere ſchneiden. Im Waſſer iſt der Phosphor für ſich nicht auflöslich, wohl aber in der Verbindung mit Waſſerſtoff; von höchſt rectificirtem Weingeiſte, dem Aether, ſo wie von den ätheriſchen und fetten Oelen, wird er, jedoch nur in ſehr geringer Menge, aufgelöſt. Der in Fabriken bereitete iſt zuweilen ſehr weiſs, wie man ihn bey der gewöhnlichen Bereitungsart nie erhält; es lieſse ſich vielleicht hier auf eine Verfälſchung mit Wachs ſchlieſsen, doch fehlen die Beweiſe dafür.

Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 2ter Theil. §. 1467—1505.

Handbuch der Apothekerkunſt von J. F. Weſtrumb. §. 973—977.

J. C. Dollfuſs pharmaceutiſch-chemiſche Erfahrungen. 1787. S. 54.

Anfangsgründe der antiphlogiſtiſchen Chemie, von C. Girtanner, 1800. S. 119.

Syſtem. Grundriſs der allgem. Experimentalchemie von D. S. F. Hermbſtädt, 2te Aufl. 1ſter Bd. S. 368—391.

Deſſen Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie, 3ter Theil. 1808.

## 73) *Sapo medicatus*, mediziniſche Seife. (*Sapones acidi et Starkeyani*, ſaure und Starkeyiſche Seifen.)

Die zum innerlichen Gebrauch beſtimmte Seife muſs der Apotheker jederzeit ſelbſt bereiten, um von der Reinheit derſelben überzeugt zu ſeyn, da bey ihrer Bereitung in Fabriken nicht immer reines, friſches Oel angewendet wird, und die Seife daher, nicht nur durch dieſes, ſondern auch durch das Alter, ranzicht wird. Auch werden in dergleichen Anſtalten die Seifen mehrentheils in kupfernen Keſſeln gekocht. Schon das Kochen iſt nachtheilig, noch mehr aber das Kupfer, welches von der Seife angegriffen wird. Zur Bereitung einer vollkommen reinen und guten Seife gibt die neue preuſs. Pharmacopoe folgende Vorſchrift.

Man bereite ſich Aetzlauge, indem man einen Theil kryſtalliſirtes kohlenſaures Natron (69.) in fünf Theilen kochendem Waſſer auf-

löst, zu dieser Auflösung einen Theil reine gebrannte Kalkerde setzt, und alles einige Zeit kochen läfst, man verfährt hier überhaupt so, wie bey der Bereitung des ätzenden Kali's (56.); die klare abfiltrirte Lauge wird nun so weit eingekocht, bis ein Glas, welches genau 6 Unzen Wasser hält, 8 Unzen von der Lauge fassen kann. Man giefst jetzt die Lauge in einen Napf, setzt, nachdem sie erkaltet und gewogen worden ist, 2 Theile feines Baumöl oder Provenceröl zu, und rühret alles anhaltend unter einander; die Mischung nimmt eine dickliche Consistenz an, man läfst sie einige Tage stehen, während welcher Zeit sie oft umgerührt werden mufs. Man bringt nun die Masse in eine hölzerne oder blecherne mit Papier ausgelegte Kapsel, läfst sie bey mäfsiger Wärme völlig austrocknen, und hebt sie in Stücke zerschnitten auf.

Man kann die Seife zwar geschwinder bereiten, wenn man gleich die Aetzlauge, wenn sie den gehörigen Grad der Concentration hat, der gewöhnlich dadurch bestimmt wird, dafs ein Ey darauf schwimmt, mit dem Oel bis zur genauen Vereinigung und dicklichen Consistenz kocht, worauf man sie ausgiefst und wie gewöhnlich trocknet. Allein das Oel erleidet hierbey schon einen Anfang der Zersetzung und eine so bereitete Seife wird leicht ranzicht; wollte man sie aber doch so bereiten, so dürfen wenigstens keine andere als unglasurte irdene, oder zinnerne, Gefäfse angewendet werden.

Das ätzende Natron gibt mit denjenigen Oelen, welche in der Kälte leicht erstarren, wie z. B. das

Baumöl, sehr feste Seifen; andere Oele, welche an der Luft leicht austrocknen, wie das Leinöl, Mohnöl u. m., geben nur dann feste Seifen, wenn sie mit Oelen der ersten Art gemischt sind. Das Kali bildet, so wohl mit den thierischen Fetten, als mit den Oelen, nur schmierige Seifen, welches durch die grosse Verwandtschaft des Kali zu dem Wasser erklärbar wird, wodurch das vollkommene Austrocknen der Seife verhindert wird. Doch bedient man sich in Deutschland, besonders zur Verfertigung der gemeinen Waschseife, immer nur des Kali's, indem man die mit Kalk ätzend gemachte Holzaschenlauge anwendet, gleichwohl ist diese Seife hart; dies beruht aber auf einem Zusatze von Kochsalz. Die Seifensieder kochen nämlich das Fett mit der ätzenden Holzaschenlauge nicht bis zur Consistenz, sondern blos bis zur innigen Vereinigung, worauf sie Kochsalz zusetzen; dieses wird durch das ätzende Kali zersetzt, welches sich mit der Salzsäure verbindet, das Natron wird ausgeschieden und geht nun mit dem Oel in Verbindung, woraus eine feste Seife entsteht. Das entstandene salzsaure Kali bleibt aber grösten Theils auch mit der Seife gemengt, und hat noch den Nutzen, dass es die Feuchtigkeit anzieht, ohne zu zerfliessen; es ertheilt also der Seife noch mehr Festigkeit. Die reinste im Handel vorkommende Seife ist die alikantische (*Sapo alicantinus*). Sie wird aus reinem Sodasalze in Baumöl bereitet, und zwar kocht man sie in steinernen Kesseln, dennoch aber darf sie nicht zum medizinischen Gebrauch angewendet werden, da man nicht von der Reinheit

des dazu genommenen Oels überzeugt ist, über dieſs wird ſie, da ſie natürlich in groſsen Vorräthen bereitet wird, alt und wir erhalten ſie mehrentheils ſchon mit ranzichtem Geruch.

Die bunte venetianiſche Seife (*Sapo venetus*) wird zwar auch aus Natron uud Sodaſalz bereitet, doch kennt man noch die Urſache ihrer bunten Flecke nicht. Einige glauben, ſie werde durch Eiſenkalk, gelbe Erde und Indigoauflöſung gefärbt, andere vermuthen ſchädliche giftige Zuſätze, als Operment und dergleichen; auf keinen Fall aber darf ſie, beſonders wegen ihrer ranzichten Beſchaffenheit, zum innerlichen Gebrauch angewendet werden.

In den Apotheken iſt auch die Mandelſeife und Cacaoſeife (*Sapo amygdalinus, Sapo e butyro cacao*) officinell, ſie wird wie die mediziniſche bereitet, nur daſs zur erſtern ſtatt des Baumöls Mandelöl und zur letztern Cacaobutter angewendet wird.

Nur die ätzenden Alkalien ſind vermögend, mit den Fetten Seife zu bilden, die kohlenſauren nicht, und wenn dieſe mit den Oelen eine unvollkommene Verbindung darſtellen, ſo iſt das ein Beweis, daſs ſie nicht völlig mit Kohlenſäure geſättigt ſind. Hingegen verbinden ſich nicht nur die Fette und fetten Oele mit den ätzenden Alkalien, ſondern auch die ätheriſchen Oele und die Harze. Beſonders iſt eine Verbindung des Terpenthinöls mit ätzendem Natron unter dem Namen Starkeyiſche Seife (*Sapo Starkeyanus, ſeu terebinthinatus*) bekannt, welche man durch das Zuſammenreiben von heiſsem gepül-

verten ätzenden Natrum mit Terpenthinöl erhält, um das überflüſſige Natrum wegzuſchaffen, löſt man die Miſchung in Weingeiſt auf, und zieht denſelben aus einer Retorte wieder davon ab. Man irrt ſich ſehr, wenn man hier eine wahre Verbindung des Terpenthinöls mit dem Natrum vermuthet. Das Oel iſt als ſolches gar nicht mehr vorhanden, ſondern es iſt in den Zuſtand des Harzes übergegangen, und man erhält eine von dieſer gar nicht verſchiedene Seife, wenn man ſtatt des Terpenthinöls den venetiſchen Terpenthin ſelbſt anwendet. Auch die Verbindungen der Harze mit den ätzenden Alkalien ſind officinell, wovon die Guajakſeife (*Sapo Guajacinus*) ein Beyſpiel gibt. Man kocht fein gepülvertes Guajakharz mit Aetzlauge, bis dieſe nichts mehr davon ausläſst, die durchgeſeihete ſeifenhafte Flüſſigkeit wird zur Pillenmaſſenconſiſtenz abgeraucht.

Man hat nun noch eine andere Art der Seifen, welche unter dem Namen ſaure Seifen (*Sapones acidi*) bekannt ſind; ſie verdienen aber dieſen Namen gar nicht, da ſie bey einer gehörigen Bearbeitung nicht ſauer ſchmecken, noch weniger aber ſind ſie als Seifen zu betrachten, da ſie im Grunde nichts anders als durch die Säuren in Harz verwandelte Oele ſind. Als Beyſpiel wähle ich hier die ſchwefelſaure Seife; man bereitet ſie, indem man zu 2 Theilen reinen Baumöls in einem gläſernen Mörſer nur tropfenweiſe einen Theil concentrirter Schwefelſäure unter beſtändigem Umrühren zumiſcht, es entſteht eine harzähnliche Maſſe, welche mit Waſſer ausgewaſchen wird, bis ſie allen ſauren Geſchmack

verloren hat. Auf ähnliche Art kann man auch die ätherischen Oele behandeln, auch wendet man hierzu die Salpeterfäure und oxydirte Salzfäure (9.) an; in allen diesen Fällen entstehen Harze. Die ätherischen und fetten Oele unterscheiden sich nämlich besonders von den Harzen durch einen geringern Gehalt an Sauerstoff. Bey der Behandlung mit den hier genannten Säuren entziehen sie denselben einen Theil ihres Sauerstoffs und verwandeln sich in Harze, welche einige Auflöslichkeit im Wasser zeigen, vom Weingeiste aber vollkommen aufgelöst werden. Die Säuren werden hierbey unvollkommen, sie bleiben aber nicht in der Mischung des Harzes, sondern werden durch das Auswaschen mit Wasser wieder weggeschafft.

Mich dünkt, die Bereitung dieser so genannten sauren Seifen gibt uns Aufschluss über die Entstehung der alkalischen, wenn wir die Erfahrungen über die Bildung der alkalischen Seifen mit denen über die sauren in Vergleichung stellen und Schlüsse daraus ziehen. Bey der Behandlung irgend eines Oels mit einer der bereits genannten Säuren erhalten wir Harze; diese entstehen durch Vermehrung des Sauerstoffs, indem die Oele den Säuren einen Theil des Sauerstoffs entziehen. Dass diess der Fall ist, beweist uns die Unvollkommenheit der rückständigen Säure. Aetherische Oele, wenn sie mit ätzenden Alkalien in Verbindung treten, werden in Harze verwandelt, zur Harzerzeugung gehört Sauerstoff, und diesen konnten sie nur hier von dem Alkali erhalten, denn sonst war kein Körper vorhanden, es liefse sich

alſo hier die Gegenwart des Sauerſtoffs in den Alkalien vermuthen. Nun iſt aber noch die dritte Erfahrung vorhanden, daſs nämlich die fetten Oele ebenfalls eine Veränderung erleiden und zwar in ſo fern, als ſie, wenn ſie durch den Zuſatz einer Säure aus den Seifen wieder abgeſchieden werden, im Weingeiſte auflöslich ſind, ſie ſcheinen alſo in dieſem Zuſtande zwiſchen den ätheriſchen Oelen und den Harzen mitten inne zu ſtehen, bey ihrer Annäherung an die Harze muſste aber das Verhältniſs des Sauerſtoffs in ihnen ebenfalls vergröſsert werden; denn wollte man den entgegen geſetzten Fall annehmen, ſo müſste man zuerſt die auf Erfahrung gegründeten Vorderſätze widerlegen. Es würde nun aus alle dieſem folgen, daſs die Alkalien in der Verbindung mit fetten Oelen und Harzen in einem ſehr veränderten Zuſtande, ſo wie dieſe Körper ſelbſt, vorhanden ſind, welches auch der gänzliche Verluſt ihrer Aetzbarkeit vermuthen läſst; doch ſcheint mir diejenige Vorſtellungsart nicht richtig, wobey man annimmt, daſs die in den Oelen zuweilen in ſehr geringer Menge vorhandenen Pflanzenſäuren die Verbindung beider Stoffe bewirken, die Urſache der Verbindung dieſer Stoffe iſt uns wol bis jetzt noch völlig unbekannt. Die fetten Seifen ſind ſo wohl im Waſſer als im Weingeiſt vollkommen auflöslich, eben ſo die Harzſeifen. Beide werden durch die Säuren zerlegt, indem dieſe ſich mit dem Alkali verbinden, wodurch das Oel oder das Harz ausgeſchieden wird; die Auflöslichkeit des erſtern im Weingeiſte iſt bereits erwähnt. Auch durch die erdigen und metalliſchen

Mittelfalze werden die Seifen zerfetzt, die Säure verbindet fich hier ebenfalls mit dem Alkali, und die ausgefchiedenen Erden und Metallkalke bilden mit dem Oele unauflösliche Verbindungen, welche man als erdige und metallifche Seifen betrachten könnte, aus diefem Grunde löft fich auch die Seife nicht vollkommen in dem Brunnenwaffer auf, fondern es bilden fich jederzeit Flecken. Diefes Waffer enthält nämlich Gyps aufgelöft, welcher zerfetzt wird, indem die Schwefelfäure deffelben zu dem Alkali tritt, die Kalkerde hingegen mit dem Fette oder dem Oele die unauflösliche Kalkfeife bildet.

Eine gut bereitete Seife mufs einen milden gar nicht ätzenden Gefchmack befitzen, weil fonft das Alkali prädominirt. Man verbeffert diefen Fehler, wenn man noch etwas Oel zufetzt, fie mufs fich vollkommen im Waffer auflöfen, ohne Oeltropfen zu hinterlaffen, weil fonft das Alkali in zu geringem Verhältnifs da ift, fie darf nicht ranzicht riechen, und mufs eine reine weifse Farbe haben.

Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 2ter Theil, §. 1235 — 1249.

Pharmacologie von eben demfelben, 2ten Theils 2ter Band, §. 157 — 164.

Apothekerlexicon von D. S. Hahnemann, 2ten Theils 2te Abtheil. S. 199.

Syftem. Grundrifs der allgem. Experimentalchemie von D. S. F. Hermbftädt, 2ter Theil, S. 248 — 257.

Grundrifs der theoret. und experimentellen Pharmacie etc. von D. S. F. Hermbftädt, 3ter Theil. 1808.

Grundfätze der Kunft, Seife zu fieden etc., von eben demfelben. Berlin 1808.

74) *Sapo ſtibiatus. Sapo antimonialis.* (Spieſsglanzſeife.)

Die Vorſchrift der neuen preuſs. Pharmacopoe zur Bereitung der Spieſsglanzſeife verdient unter allen übrigen den Vorzug, ob man gleich nach derſelben ſo wenig wie nach irgend einer andern Vorſchrift eine dauerhafte Verbindung der Spieſsglanzleber (82.) mit Seife erhalten kann, weil dieſe Verbindung, wie in der Aetiologie gezeigt werden ſoll, unmöglich iſt. Die Vorſchrift iſt folgende.

Man löſe eine Unze Spieſsglanzſchwefel (87.) in einer angemeſſenen Menge Aetzlauge (56.) auf, dieſe Auflöſung wird entweder durch Kochen, oder durch ſtarke Digeſtion unterſtützt. Man verdünne ſie mit 3 Theilen deſtillirtem Waſſer und löſe nun in der Flüſſigkeit 6 Unzen ſelbſt bereitete mediziniſche Seife (73.) auf; die Flüſſigkeit wird bey ſehr gelindem Feuer bis zur Pillenmaſſenconſiſtenz abgeraucht, wobey ſie eine rothe Farbe annimmt, man ſetzt nun noch ſo lange Aetzlauge in kleinen Portionen hinzu, bis die rothe Farbe der Maſſe in eine weiſsgraue umgeändert iſt; dieſe Bereitungsart hat beſonders in ſo fern vor allen andern den Vorzug, weil ſich die Qualität des in der Seife enthaltenen Spieſsglanzſchwefels genau beſtimmen läſst.

Die älteſte Bereitungsmethode beſteht darin, daſs man Spieſsglanzleber (82.) oder, was eben ſo viel iſt, die Schlacken, welche bey der Bereitung des Spieſsglanzmetalls (84.) durch Salpeter und Wein-

ſtein erhalten werden, im Waſſer auflöſt, die Auflöſung filtrirt und ſo weit einkocht, bis ein Ey auf der Lauge ſchwimmt. Man theilt ſie jetzt in 2 Theile, und ſetzt der einen Hälfte eben ſo viel Mandelöl oder Mohnöl zu, als ſie wiegt. Man bringt die Miſchung übers Feuer, und hält ſie ſo lange unter beſtändigem Umrühren, bis das Oel vollkommen mit dem Kali zur Seife geworden iſt; man gieſst nun die rückſtändige zweyte Hälfte hinzu und dampft alles unter beſtändigem Umrühren bis zur Seifenconſiſtenz ab.

Dieſe Methode iſt vom Herrn Ober-Medizinal-Rath Klaproth verbeſſert worden. Nach deſſen Vorſchrift koche man einen Theil Schwefel und anderthalb Theile gepülverten Spieſsglanz mit ſo viel Aetzlauge, daſs eine vollkommene Auflöſung erfolgt. Man ſetzt nun dieſer Auflöſung vier Theile Mandelöl zu, und kocht ſie unter beſtändigem Umrühren zur gehörigen Conſiſtenz ein, der gegen Ende der Evaporation roth gefärbten Maſſe ſetzt man ſo viel Aetzlauge zu, bis ſie eine weiſsgraue Farbe annimmt.

Die in allen dieſen Arbeiten angewendete Spieſsglanzleberauflöſung beſteht, wie ſich aus der Aetiologie des Spieſsglanzſchwefels (86.) und des Kermes (87.) ergibt, aus einer Verbindung des unvollkommenen Spieſsglanzkalks mit Schwefel und Schwefelwaſſerſtoff, welche durch das ätzende Kali aufgelöſt erhalten wird; ſetzt man nun dieſer Auflöſung noch Oel zu, ſo ſoll ſich nach der Erwartung der Aerzte, welche dieſes Mittel noch verordnen, ein Theil des ätzenden Kali's mit dem Oele zur Seife verbinden, und man würde alſo nach

dieſer Vorſtellungsart ein Gemiſch von Seife und Spieſsglanzleber haben, welches aber gar nicht beſtehen kann.

Die fetten Oele beſtehen, wie bekannt, aus Kohlenſtoff, Sauerſtoff und Waſſerſtoff, der in der Spieſsglanzleber vorhandene Schwefel wirkt auf den Waſſerſtoff, verbindet ſich mit demſelben, und ſtellt Schwefelwaſſerſtoff dar. Es iſt ſchon (28. und 57.) bemerkt worden, daſs der Schwefelwaſſerſtoff mit den Alkalien in Verbindung tritt, und ſich überhaupt in mancher Hinſicht wie eine Säure verhält; er verbindet ſich alſo auch hier mit dem Kali, wodurch ein Theil des Oels immer wieder von demſelben abgeſchieden wird, zugleich verbindet er ſich aber auch mit demjenigen Antheil Kali, welches die ſchon genannte dreyfache Spieſsglanzverbindung aufgelöſt enthält; in dieſer iſt nun zwar auch ſchon Schwefelwaſſerſtoff, jedoch in geringer Menge, vorhanden, verbindet ſich aber noch ein gröſserer Theil deſſelben mit dem Kali, ſo wirkt er wie eine Säure und ſcheidet die dreyfache Verbindung, welche nichts anderes als der Spieſsglanzſchwefel ſelbſt iſt, aus; man kann ſich, um dieſes recht ſinnlich zu machen, hier den neu erzeugten Schwefelwaſſerſtoff als eine Säure denken, welche, (wie bey der Präcipitation des Spieſsglanzſchwefels No. 87.) den Schwefel ausſcheidet; man wird alſo jetzt bloſs eine Verbindung von etwas Oel, Schwefelwaſſerſtoff, und ſchwefelwaſſerſtofftem Spieſsglanz mit Kali haben, ein Theil des Oels und aller Spieſsglanzſchwefel iſt ausgeſchieden, von letzterm rührt die fehlerhafte rothe Farbe

her. Um nun dieſe beiden Materien wieder mit der Maſſe in chemiſche Verbindung zu bringen, muſs man von neuem Kali zuſetzen, welches ſie wieder auflöſt; allein die Zerſetzung des Spieſsglanzſchwefels durch den Waſſerſtoff des Oels geht immer fort, die Seife wird von neuem zerſetzt, und der noch übrige Spieſsglanzſchwefel ausgeſchieden, daher nimmt auch die Seife mit der Zeit eine rothe Farbe an. Eine Verbindung des Spieſsglanzſchwefels mit Seife iſt daher unmöglich, aber eine Verbindung des ſchwefelwaſſerſtofften Spieſsglanzes mit derſelben entſteht, wenn man die Seife wiederholt auflöſt, den jedes Mal beym Einkochen ausgeſchiedenen Spieſsglanzſchwefel wieder mit Aetzlauge auflöſt, und damit ſo lange fort fährt, bis keiner mehr ausgeſchieden wird. Es iſt nämlich aller Schwefel hier nach und nach abgeſchieden und in Schwefelwaſſerſtoff umgeändert worden, und nun wird die Verbindung beſtehen aus Seife, ſchwefelwaſſerſtofftem Kali, und ſchwefelwaſſerſtofftem Spieſsglanzkalk in Kali aufgelöſt. Aber auch dieſe Verbindung iſt nicht beſtändig, nach einiger Zeit aller Schwefelwaſſerſtoff daraus entwichen, und man hat nun nichts weiter als eine Auflöſung des Spieſsglanzkalks in Kali mit Seife gemiſcht. Dieſs findet ſich dadurch, daſs, wenn man der Auflöſung in Waſſer eine Säure zuſetzt, kein Schwefelwaſſerſtoffgas entbunden wird, ſondern es ſcheidet ſich bloſs das Oel aus der Seife, und etwas weiſser, vorher mit dem Kali verbundener, Spieſsglanzkalk aus. Die Seife darf daher nie in Menge, und höchſtens auf vier Wochen in Vorrath, bereitet werden;

aber auch schon während dieser Zeit leidet sie sehr, und am besten wäre es, ihren Gebrauch ganz zu verlassen, da es uns an Spiefsglanzbereitungen wahrhaftig nicht gebricht.

Die frisch bereitete Spiefsglanzseife löst sich im Wasser auf, wenn sie nämlich etwas überschüssiges Kali enthält. Aus dieser Auflösung entbinden die Säuren viel Schwefelwasserstoffgas, zugleich fällt Spiefsglanzschwefel nieder, und das Oel wird ausgeschieden. Nach diesen Erscheinungen läfst sich auch ihre Güte beurtheilen.

Statt mit der Spiefsglanzleber Oele in Verbindung zu bringen, wendet man auch Harze dazu an, und es entstehen nun Harzseifen (73.) mit Spiefsglanzleber, auf welche alles bereits gesagte ebenfalls anwendbar ist, sie verderben daher auch eben so leicht wie die Spiefsglanzseife mit Oel, und dürfen deshalb nur in geringer Menge vorräthig gehalten werden. Es sind diese Verbindungen unter dem Namen Kämpfische Seifen (*Sapones Kämpfii*) bekannt, und besonders wendet man zu ihrer Bereitung das Guajakgummi, das Ammoniakgummi, Galbanum, Assa fötida und Sagapacum an, sie sind jetzt wenig mehr im Gebrauch.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band, S. 357.

Handbuch der Apothekerkunst von J. F. Westrumb, §. 1385 — 1389.

Syftem. Grundrifs der Experimentalpharmacie von D. S. F. Hermbstädt, 2ter Theil, S. 248 bis 257.

Hermbstädts Grundrifs der theoret. und experimentellen Pharmacie. 3ter Theil. 1808.

75) *Spiritus acetico-aethereus, Spiritus aceti dulcificatus, Liquor anodynus vegetabilis.* (Verſüſster Eſſiggeiſt.)

Die Verbindungen der Naphthen mit Weingeiſt ſind unter dem Namen der verſüſsten Geiſter officinell, und man kann ſie daher durch die bloſse Vermiſchung beider darſtellen, ſo kann man auch hier den verſüſsten Eſſiggeiſt bereiten, wenn man einen Theil Eſſignaphtha (18.) mit vier Theilen Alkohol (80.) vermiſcht.

Man kann den verſüſsten Eſſiggeiſt ganz nach den bey der Eſſignaphtha gegebenen Vorſchriften bereiten, wenn man die Menge des daſelbſt vorgeſchriebenen Alkohols vierfach nimmt. Es geht dann kein Aether über, ſondern aller entſtandene Aether bleibt in dem zugleich mit übergehenden Weingeiſte aufgelöſt; doch geht hierbey eben ſo wie bey der Deſtillation des Aethers wäſſerichte Feuchtigkeit und freye Eſſigſäure über, dieſe kann aber nicht wohl, wie bey der Eſſignaphtha, durch Behandlung des Deſtillats mit Kalkwaſſer oder verdünnter Aetzlauge weggenommen werden, weil ein groſser Theil des Weingeiſtes mit der Lauge in Verbindung treten würde. Durch Kalkwaſſer iſt die Abſcheidung gar nicht möglich, weil der verſüſste Eſſiggeiſt ſelbſt beynahe ganz im Waſſer auflöslich iſt, denn bey ſeiner Vermiſchung mit demſelben wird nur ein kleiner Theil Naphtha abgeſchieden. Um alſo denſelben von der Wäſsrigkeit und der Säure zu befreyen, iſt eine gelinde Rectification über einen abſorbirenden

Stoff nöthig, wozu man, wie schon bey den Naphthen gezeigt worden ist, kohlensaures Kali, noch besser aber gebrannte Magnesia, anwenden kann.

Dass man die nach der Destillation in der Retorte zurück bleibende Essigsäure mehrere Male durch Behandlung mit Alkohol auf versüssten Essiggeist benutzen kann, ist schon bey der Essignaphtha gezeigt worden. Die Aetiologie der Bildung des versüssten Essiggeistes ist ganz der bey der Essignaphtha gegebenen gleich; die grössere Menge des hier angewendeten Weingeistes kommt nicht in Anspruch, da der grösste Theil desselben, ohne zur Naphthenerzeugung mitgewirkt zu haben, unzersetzt überdestillirt wird.

76) *Spiritus muriatico-aethereus, Spiritus salis dulcis, Acidum salis dulcificatum.* (Versüsster Salzgeist, versüsste Salzsäure.)

Die Schwefelsäure, die Salpetersäure, die Essigsäure sind vermögend, durch die Behandlung mit Weingeist Naphthen zu bilden, nicht so die Salzsäure, denn wenn man diese mit Weingeist einer Destillation unterwirft, so geht zuerst der letztere ganz unzersetzt über, und hierauf folgt die Salzsäure ebenfalls unverändert. Man erhält also auf diese Art nicht einmal einen versüssten Salzgeist, viel weniger einen Salzäther. Doch ist es den Chemikern gelungen, auf anderen Wegen so wohl den versüssten Salzgeist als den Salzäther zu erhalten. Um hier nicht schon gesagte Dinge buchstäblich wiederholen zu müssen, bitte ich meine Le-

ſer, die Theorieen über die Bildung des Salpeteräthers (19.) und des Schwefeläthers (20.) nachzuleſen. Ich erwähne hier zuerſt die Gewinnungsmethoden des verſüſsten Salzgeiſtes und des Salzäthers; beide glaube ich mit Recht unterſcheiden zu müſſen, da ſie ſich nicht, wie dieſs mit den übrigen verſüſsten Säuren der Fall iſt, bloſs durch das Verhältniſs des bey ihrer Deſtillation angewendeten Weingeiſtes, ſondern auch in ihren Eigenſchaften weſentlich von einander unterſcheiden. Die neue preuſs. Pharmacopoe enthält folgende zuerſt von dem verdienſtvollen Weſtrumb gegebene Vorſchrift zur Bereitung des verſüſsten Salzgeiſtes.

Man menge 16 Unzen Kochſalz mit 6 Unzen gepülverten Braunſtein, und bringe das Gemenge in eine geräumige Retorte. Hierauf miſche man 12 Unzen concentrirte Schwefelſäure mit 48 Unzen höchſt rectificirten Weingeiſt und gieſse dieſe Miſchung auf das in der Retorte befindliche Gemenge. Man legt eine Vorlage vor, lutirt die Fugen luftdicht, am beſten mit eingeweichter Schweinsblaſe, und deſtillirt in allen 30 Unzen herüber. Das Deſtillat ſtellt den verſüſsten Salzgeiſt dar, und in der Retorte findet ſich Glauberſalz, freye Salzſäure und Eſſigſäure. Der hier erhaltene verſüſste Salzgeiſt hat einen ſehr angenehmen, dem Salpeteräther ähnelnden, Geruch und Geſchmack. Bey der Vermiſchung mit Waſſer wird er offenbar zerſetzt; der Weingeiſt geht nämlich mit dem Waſſer in Verbindung und es ſcheidet ſich ein ſchweres, im Waſſer zu Boden ſinkendes, weiſsgelbes Oel aus, welches im Waſſer nicht auflöslich iſt,

vom

vom Weingeiſte aber leicht aufgenommen wird, und dieſem nun die Eigenſchaften des verſüſsten Salzgeiſtes ertheilt. Es iſt nicht ſehr flüchtig, weſshalb der gröſste Theil dieſes Oels auch erſt gegen Ende der Deſtillation übergeht und oft findet ſich noch eine beträchtliche Menge deſſelben im Rückſtande. Sein Geruch wird von einigen nelkenartig gefunden. Es verbrennt mit gelber ſehr rufsender Flamme. Einige Chemiker betrachten dieſes Oel als einen wahren Salzäther; es kommt nur hier auf den Unterſchied an, welchen man zwiſchen Aether und ätheriſchen Oelen macht.

Eine Flüſſigkeit, welche ſich in jeder Rückſicht wie Aether verhält, erhält man, wenn verſchiedene ſalzſaure Metallauflöſungen, z. B. die des Zinns (welche unter dem Namen Libaviſcher Geiſt oder Zinnbutter bekannt iſt), des Spiefsglanzes (Spiefsglanzbutter No. 65.), des Zinks und des Queckſilbers (Aetzſublimat 40.), mit Weingeiſt behandelt werden. Man unterwirft nämlich einen Theil der Metallauflöſung mit 2 Theilen Weingeiſt, oder auch gleiche Theile, einer Deſtillation. Es geht zuerſt unveränderter Weingeiſt über, und wird dieſer weggenommen, ſo erhält man einen reinen Aether; nimmt man aber den zuerſt übergegangenen Weingeiſt nicht ab, ſo erhält man den Aether damit vermiſcht. Man kann ihn aber ſehr leicht durch die Vermiſchung mit Waſſer abſcheiden, und hierbey zeigt ſich zugleich ſein beträchtlicher Unterſchied von dem vorerwähnten ätheriſchen ſchweren Oele, denn er iſt leicht, ſchwimmt auf dem Waſſer,

nur selten erscheint er gefärbt, mehrentheils farbenlos. Sein Geruch, Geschmack und alle übrigen Eigenschaften stimmen so sehr mit dem Schwefeläther überein, dafs er von demselben nicht zu unterscheiden ist. Man bereitet ihn nur in wissenschaftlicher Hinsicht, denn zum medizinischen Gebrauch darf er nicht angewendet werden, weil er fast immer metallische Theile enthält, indem die salzsauren Metalloxyde, durch welche er erhalten wird, besonders die Zinnbutter, welche gewöhnlich dazu angewendet wird, sehr flüchtig sind. Doch kann man ihn ganz rein darstellen, wenn man denselben über eine absorbirende Erde oder Alkali rectificirt, welche die mit dem Metalloxyd verbundene Säure in sich aufnehmen und folglich auch diesen ausscheiden wird.

Man mufs nun entweder zweyerley Salzäther annehmen, einen leichten und einen schweren, oder man mufs einen von beiden nicht dafür anerkennen, und dieses würde dann den letztern treffen. Die Bereitungsarten dieser Produkte, so wie die bey ihrer Bereitung Statt findenden Erscheinungen, sind so verschieden, dafs man unmöglich eine Ursache ihrer Entstehung annehmen kann. Bey der Bereitung des leichten finden wir, dafs zuerst unzersetzter Weingeist übergeht, und dafs die Aetherbildung erst dann vor sich geht, wenn die Mischung in der Retorte mehr concentrirt ist. Da dieser Aether sich auch nicht im geringsten vom Schwefeläther unterscheidet, und da der Schwefeläther, wie an seinem Orte bereits bewiesen worden ist, blofs durch mittelbare Einwirkung der Säure und durch die Zersetzung des

Weingeiſtes entſteht, ſo müſſen wir dieſes auch hier annehmen. Der Weingeiſt iſt dort in der Verbindung mit der Schwefelſäure fähig, eine höhere Temperatur anzunehmen, und bloſs durch dieſe höhere Temperatur, welche er für ſich nicht anzunehmen im Stande iſt, erleidet er eine Veränderung ſeiner Miſchungstheile, wobey nach der daſelbſt bereits gegebenen Theorie die Naphtha gebildet wird, und dieſe enthält weder Schwefelſäure noch Schwefel, wie die daſelbſt beſchriebenen Verſuche zeigen. Da der Salzäther bloſs dem Namen nach von dem erſten verſchieden iſt, ſo iſt die Vermuthung wol die ſicherſte, daſs dieſelben Urſachen ſeiner Entſtehung zum Grunde liegen. Es wird alſo hier der Weingeiſt durch die Verbindung mit den metalliſchen Auflöſungen wie dort eine höhere Temperatur anzunehmen fähig ſeyn, durch welche er ganz nach der bey dem Schwefeläther gegebenen Theorie zerſetzt, und zum Theil in Naphtha umgeändert wird. Dieſs ſcheint beſonders der Umſtand zu beweiſen, daſs im Anfange der Deſtillation, wo die Miſchung wegen der zu beträchtlichen Verdünnung mit Weingeiſt keine ſehr hohe Temperatur annehmen kann, wie bey der Deſtillation des Schwefeläthers der Weingeiſt unverändert übergeht; da hingegen, bey der Entfernung des gröſsten Theils deſſelben, die Temperatur der Miſchung zunehmen und hierdurch die Zerſetzung des Weingeiſtes bewirkt werden kann.

Ganz anders aber verhält es ſich bey der Deſtillation des verſüſsten Salzgeiſtes mit Kochſalz und Braunſtein; die Schwefelſäure entbindet die Salzſäure

aus dem Kochſalze, und dieſe wird durch den Braunſtein in den Zuſtand der oxydirten Salzſäure verſetzt *). Wir finden aber die oxydirte Salzſäure weder im Deſtillate noch im Rückſtande, denn derjenige kleine Antheil, welcher ſich vielleicht in einem von beiden findet, iſt bloſs der Einwirkung des Weingeiſtes entgangen, denn im Rückſtande findet ſich alle Salzſäure in ihrem gewöhnlichen unvollkommenen Zuſtande. Der angenommene Sauerſtoff iſt ihr alſo entzogen worden, und dieſs konnte nur durch die Beſtandtheile des Weingeiſtes geſchehen. Ein Theil des im Weingeiſte vorhandenen Kohlen- und Waſſerſtoffs entzog der oxydirten Salzſäure Sauerſtoff und es entſtand Eſſigſäure. Ein anderes Verhältniſs der beiden erſten genannten Stoffe aber verband ſich ebenfalls mit dem Sauerſtoff derſelben und trat mit dieſem in ein Verhältniſs zuſammen, durch welches das ätheriſche Oel gebildet wurde.

Daſs durch die Verbindung des Kohlenſtoffs, des Waſſerſtoffs, und des Sauerſtoffs in einem gewiſſen Verhältniſſe und unter gewiſſen Umſtänden wirklich ätheriſches Oel gebildet werde, haben wir bereits bey der Behandlung des gekohlten Waſſerſtoffgaſes mit oxydirtem falzſauren Gas, unter dem Artikel Schwefeläther (20.), gefunden, und zwar iſt jenes Oel von dem hier bey der Deſtillation erhaltenen wenig oder gar nicht verſchieden. Uebrigens geht bey dieſer Deſtillation der gröſste Theil des angewendeten Weingeiſtes unverändert über, und dient zur Aufnahme des gebildeten Oels. Es kommt nun,

*) Man ſehe *Acidum muriaticum oxydum* No. 9.

wie schon gesagt ist, darauf an, ob man dieses Oel, weil es durch die Behandlung des Weingeistes mit einer Säure erhalten worden ist, als Aether betrachten will oder nicht. Mich dünkt, dass es mit Recht nicht geschehen kann, weil man sonst umgekehrt auch alle ätherische Oele als besondere Aetherarten betrachten kann; denn der Hauptcharakter des Aethers ist ja seine grosse Flüchtigkeit und Leichtigkeit, beides aber kommt diesem Oele nicht zu, und man kann daher den versüssten Salzgeist für nichts anders als die Auflösung eines ätherischen Oels in Weingeist halten, welche mit den Naphthen gar keine Gemeinschaft hat, weil man sonst den Terpenthinspiritus auch dahin rechnen könnte und müsste.

Sollte der versüsste Salzgeist durch zu lange fortgesetzte oder zu heiss betriebene Destillation saure Eigenschaften zeigen, so kann man ihm durch Rectification über gebrannte Magnesia verbessern, welche die Salzsäure einschluckt.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band, S. 168.

Dessen Handbuch der Chemie, 2ter Theil. §. 1888—1893.

Handbuch der Apothekerkunst von J. F. Westrumb, §. 846—849.

Journal der Pharmacie von D. J. B. Trommsdorff, 3ten Bandes 2tes Stück, S. 147.

Verbesserungen pharm. chemischer Operationen von J. F. A. Göttling, 1789. S. 206.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie, von Hermbstädt, 3ter Theil, 1808.

77) *Spiritus nitrico aethereus*, *Spiritus nitri dulcis*, *Acidum nitricum dulcificatum.* (Verſüſste Salpeterſäure, verſüſster Salpetergeiſt.)

Der verſüſste Salpetergeiſt kann durch Deſtillation wie der Salpeteräther erhalten werden, vom letztern unterſcheidet er ſich bloſs durch ſeinen Weingeiſtgehalt, indem er eine Auflöſung des Salpeteräthers im Weingeiſt darſtellt. Die neue preuſs. Pharmacopoe gibt folgende Vorſchrift. *) Man vermiſche 4 Theile höchſt rectificirten Weingeiſt mit einem Theil reiner verdünnter Salpeterſäure (11.), welche nach der bereits gegebenen Vorſchrift bereitet iſt, um ihre Concentration ungefähr beſtimmen zu können. Man deſtillire hiervon 20 Theile bey gelindem Feuer in einer gläſernen Retorte mit Vorlage ab, und rectificire das Deſtillat über etwas gebrannte Magneſia; die jetzt erhaltene, nicht ſaure, angenehm riechende Flüſſigkeit muſs in gut verſtopften und verbundenen Gläſern aufbewahrt werden. Die Theorie über die Bildung der Salpeter-Naphtha (19.) iſt auf die hier beſchriebene Operation ganz anwendbar, der hier in gröſserem Verhältniſſe angewendete Weingeiſt macht keinen Unterſchied, da doch nur eine gewiſſe Quantität deſſelben zur Naphthenbildung erfordert wird, der im Ueberſchuſs vorhandene wird unzerſetzt überdeſtillirt, und dient bloſs zur Auflöſung der Naphtha. Bey der Deſtilla-

*) Schon im Jahre 1781 (ſ. Crells neue Entdeckungen der Chemie etc. 5ter Theil) habe ich gezeigt, daſs die verſüſste Salpeterſäure aus 1 Theil rauchender und 4 Theilen Alkohol am beſten bereitet wird. *H.*

tion des verfüfsten Salpetergeiftes find nicht fo viele Vorfichtigkeitsmafsregeln nöthig, wie bey der Naphtha, denn obgleich die Naphtha zuerft übergeht, fo wird fie doch von dem bald folgenden Weingeift eingefchluckt und verliert dadurch an Elafticität, auch das bey diefer Operation erzeugte Salpetergas wird zum Theil von dem Weingeift eingefchluckt, und man hat daher bey gelinder Deftillation das Zerfpringen der Gefäfse nicht zu fürchten, wenn fie auch luftdicht lutirt find.

Herr Bergrath von Crell hat eine Methode zur Deftillation des verfüfsten Salpetergeiftes vorgefchlagen, die im folgenden befteht. Ein Theil gepülverter Braunftein wird mit 2 Theilen gereinigten Salpeter gemengt, und in einer Retorte mit einem Gemifch aus einem Theil Schwefelfäure und drey Theilen Alkohol übergoffen, und bey fehr gelindem Feuer alles bis zur Trockne überdeftillirt. Herr v. Crell verfichert hierbey, einen vortrefflichen verfüfsten Salpetergeift erhalten zu haben. Die Aetiologie ift folgende. Die Schwefelfäure macht aus dem Salpeter die Säure los, welche nun auf den Weingeift wirkt, und wie gewöhnlich Naphtha bildet, die hierdurch in unvollkommenen Zuftand verfetzte Salpeterfäure erfcheint hier aber nicht als folche, denn fie nimmt nun den ihr fehlenden Sauerftoff wieder aus dem Braunftein, und wird wieder vollkommen und zur neuen Einwirkung auf den Weinftein gefchickt. Man fieht leicht, dafs hier wenig oder gar kein Salpetergas entftehen kann, und dafs zweytens der verfüfste Geift weit reichhaltiger an Naphtha feyn

mufs, weil die zur erften Erzeugung derfelben beygetragene Salpeterfäure durch den Braunftein gefchickt gemacht wird, von neuem auf einen Theil des Weingeiftes zu wirken, und ihn in Naphtha umzuändern, es ift defshalb diefe Methode fehr zu empfehlen.

Statt, wie die erfte Vorfchrift verlangt, verdünnte Säure anzuwenden, kann man auch die rauchende brauchen, nur mufs dann das Verhältnifs geändert werden. Es müffen wenigftens 8 bis 12 Theile Weingeift auf einen Theil Säure genommen werden.

Der verfüfste Salpetergeift wird ebenfalls, wie die Naphtha, nicht rein von freyer Säure erhalten, und mufs daher, wie fchon bey der erften Vorfchrift erwähnt worden ift, über gebrannte Magnefia rectificirt werden, doch hat man noch eine Methode, ihn ohne Rectification zu reinigen, und dabey die Zerfetzung eines Theils deffelben zu vermeiden, welche bey der Behandlung mit alkalifcher Lauge Statt findet. Man fchüttelt nämlich denfelben mit aufgelöstem weinfteinfauren Kali (58.); das mit dem Weinftein verbundene Kali nimmt die freye Salpeterfäure auf, und es fällt Weinftein nieder. Diefs gibt zugleich eine Prüfungsmethode auf freye Säure ab. Wenn fich nach dem Schütteln kein Weinftein ausfcheidet, fo ift der verfüfste Salpetergeift frey von Säure, doch ift die Prüfung mit etwas Guajakauflöfung, welche durch freye Säure fchon blau wird, oder mit verdünnter Lackmufstinktur, welche nicht geröthet werden darf, ficherer. Aber auch der reinfte verfüfste Salpetergeift wird mit der Zeit, be-

sonders bey öfterem Oeffnen des Glases, sauer, und es liegt hier die schon bey der Salpeternaphtha angegebene Ursache zum Grunde. Man erkennt schon seine Säure daran, dass der Stöpsel des Glases gelb gefärbt wird, und man muss ihn dann von neuem, entweder durch Behandlung mit weinsteinsaurem Kali, oder durch Rectification über gebrannte Magnesia, verbessern.

Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 2ter Theil, §. 1886 u. 1887.

Lehrbuch der Apothekerkunst von A. G. Hagen, 2ter Bd. S. 340.

Journal der Pharmacie von Trommsdorff, 3ter Band 2tes Stück, S. 299.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie von Hermbstädt. 3ter Theil. 1808.

78) *Spiritus sulphurico aethereus. Liquor anodinus mineralis Hoffmanni. Spiritus vitrioli dulcis.* (Hoffmanns schmerzstillende Tropfen. Versüsste Schwefelsäure, versüsster Vitriolgeist.)

Da dieser Liquor sich von der Schwefelnaphtha einzig und allein durch seinen Weingeistgehalt unterscheidet, so schreibt die neue preuss. Pharmacopoe das einfachste Verfahren vor, denselben zu erhalten. Man soll nämlich einen Theil Schwefelnaphtha mit 3 Theilen höchst rectificirten Weingeist mischen, und zum Gebrauch aufbewahren. Einige Apotheker destilliren diese Mischung noch ein Mahl über, und es bleibt dabey jederzeit ein kleiner Theil Wässrigkeit in der Retorte zurück, die

etwas Eſſigſäure enthält. Ein auf dieſe Art bereiteter Liquor iſt von der beſten Güte.

Die gewöhnlichſte Bereitungsart des Hoffmanniſchen Liquors beſteht aber darin, daſs man einen Theil Schwefelſäure mit 3 Theilen Alkohol, mit der ſchon empfohlnen Behutſamkeit (18.) vermiſcht, und dieſe Miſchung einer Deſtillation bey gelindem Feuer unterwirft. Es geht zuerſt unveränderter Weingeiſt über, und hierauf folgt die Schwefelnaphtha mit einer wäſſerichten Eſſigſäure haltigen Flüſſigkeit. So bald die ölichten Striemen die übergehende Naphtha zeigen, muſs der vorher übergegangene Weingeiſt abgenommen, ausgegoſſen und die Vorlage von neuem anlutirt werden. Man verfährt nun ganz ſo, wie bey der Deſtillation der Schwefelnaphtha; die Deſtillation wird fortgeſetzt, bis die in der Retorte befindliche ſchwarze dickliche Maſſe ſich aufzublähen anfängt. Man nimmt ſogleich die Naphtha ab, legt die Vorlage von neuem vor, und fängt die Flüſſigkeit, welche immer von Zeit zu Zeit ausgegoſſen werden muſs, ſo lange auf, bis ſich in derſelben ein ſchwefelichter Geruch zeigt. Wie man ihr dieſen benehmen kann, iſt ſchon bey der Schwefelnaphtha (20.) angezeigt worden. Man ſcheidet die Naphtha von der zugleich mit übergegangenen wäſſerichten Flüſſigkeit ab, und miſcht ſie mit dem zuerſt übergegangenen unzerſetzten Weingeiſt, welcher nur ſehr wenig Naphtha enthält. Auf dieſe Art wird man immer einen reinen und ſtarken Hoffmanniſchen Liquor erhalten. Sollte man aber mit der Deſtillation der Naphtha etwas zu lange angehalten

haben, so dass dieselbe einen schwefelichten Geruch zeigt, so ist es nicht zu rathen, dass man sie vor der Vermischung mit Weingeist rectificire, weil dabey jederzeit beträchtlicher Verlust Statt findet. Man scheide sie von dem Wasser ab, vermische sie mit dem ersten weingeistigen Destillat, und da dieses nunmehr auch schwefelicht riecht, und so nicht verbraucht werden darf, so rectificire man jetzt die Mischung über gebrannte Magnesia (67.) oder auch über gebrannte Baryterde (26.), welche die unvollkommene Schwefelsäure einschlucken. Es ist unerlaubt, den bey dieser Destillation zuerst übergegangenen Weingeist, als hoffmannischen Liquor, und die nachher übergehende Naphtha für sich zu verwenden. Alle hier gewonnene Naphtha muss mit dem ersten Destillat gemischt werden, wenn dieses die gehörige Güte haben soll. Uebrigens sieht man wohl, dass die erste Bereitungsart durch blosse Mischung des Weingeistes mit der Naphtha vortheilhafter ist, denn hier sind blos die Feuerungskosten für die Naphtha in Anschlag zu bringen, da hingegen bey der zweyten Methode eine nicht unbeträchtliche Menge Feuerungsmaterial verwendet wird, blos um den bey der Naphthabildung nicht mitwirkenden Weingeist aus der Mischung wieder abzuscheiden. Dass man die nach der Destillation in der Retorte zurück bleibende schwarz gefärbte Säure zu wiederholten Mahlen durch die Destillation mit Weingeist auf Naphtha und hoffmannischen Liquor benutzen könne, ist schon bey der Destillation der Schwefelnaphtha gezeigt und erklärt worden.

Alle Naphthen, wenn sie mit Weingeist gemischt sind, vermischen sich leichter mit dem Wasser, als in ihrem reinen Zustande, das beweist die Prüfungsmethode mit Wasser, um den Weingeistgehalt der Naphtha zu entdecken. Nun ist zwar der hoffmannische Liquor auch vollkommen mit Wasser mischbar, wenn er aber nur mit gleichen Theilen Wasser geschüttelt wird, so muss sich nach der Ruhe etwas Naphtha ausscheiden, geschieht dies nicht, so enthält er zu wenig davon, und ist nicht vorschriftsmäßig bereitet. Uebrigens muss er einen angenehmen, nicht stechenden und schwefelichten Geruch mit Geschmack haben.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbstädt. 1ster Theil, 1806. und 3ter Theil, 1808.

79) *Spiritus sulphurico aethereus martiatus. Liquor anodinus martialis. Tinctura martis nervina, tonica, Bestuscheffiana.* (Eisenhaltige versüsste Schwefelsäure. Bestuscheffische Nerventinctur. La Mottische Tropfen.)

Diese Tinctur, zu deren Bereitung ihr Erfinder eine äusserst langweilige und kostspielige Vorschrift gab, deren Bekanntmachung von der russischen Kaiserinn Katharine mit 3000 Rubeln bezahlt wurde, ist jetzt sehr leicht und ohne alle Schwierigkeiten zu bereiten. Die erste verbesserte Vorschrift zu ihrer Bereitung verdanken wir dem Herrn Ober-Medicinal-Rath Klaproth, und hierauf gründet sich auch, einige Abänderungen ausgenommen, die Vor-

ſchrift der neuen preuſs. Pharmacopoe, die in folgendem beſteht.

Man löſe eine beliebige Menge reine Eiſenfeile in einem Gemiſch von vier Theilen Salzſäure, und einem Theil Salpeterſäure auf. Um eine völlig geſättigte Auflöſung zu erhalten, bringt man ſo viel Eiſen hinzu, daſs ein Theil deſſelben unaufgelöſt zurück bleibt. Man filtrire jetzt die Auflöſung und dampfe ſie in einer gläſernen Schale, oder auch in einem eiſernen Geſchirr, bis zur Trockniſs ein, die trockene Maſſe ſetze man in einen Keller, oder ſonſt an einen reinlichen feuchten Ort, ſie wird die Feuchtigkeit aus der Luft anziehen und zerflieſsen. Die erhaltene Flüſſigkeit wird nun filtrirt, und ein Theil derſelben mit zwey Theilen reinen Schwefeläther (20.) ſo lange geſchüttelt, bis der über der Eiſenauflöſung ſtehende Aether eine gelbe Farbe angenommen hat. Man ſcheidet ihn nun durch einen Scheidetrichter von der unten ſtehenden Flüſſigkeit ab, und in dieſem Zuſtande ſtellt er den eiſenhaltigen Schwefeläther (*Naphtha martiata*) dar. Man vermiſcht denſelben mit zwey Theilen höchſt rectificirten Weingeiſt, und erhält nun den *Spiritus ſulphurico aethereus martiatus*. Man ſetzt ihn in einem gut verſchloſſenen Glaſe den Sonnenſtrahlen ſo lange aus, bis ſeine gelbe Farbe völlig verſchwunden, und er ganz farbenlos iſt.

Herrn Klaproths zuerſt gegebene Vorſchrift beſteht darin, daſs man Eiſen in Salzſäure auflöſt, dieſe Auflöſung in einer Retorte bis zur Trockne evaporirt, und, nachdem nun die Vorlage abgenom-

men ist, so starkes Feuer gibt, bey welchem das salzsaure Eisen sublimiren kann. Es legt sich an den obern Theil der Retorte als ein verschiedenfarbiges Salz in dünnen Nadeln an. Man zerbricht die Retorte, und setzt das heraus genommene sublimirte Salz ebenfalls in einen Keller zum Zerfliefsen hin. Die Anwendung des zerflossenen Salzes ist mit der bereits beschriebenen übereinstimmend. Da man bey der Bereitung der eisenhaltigen Salmiakblumen (23.) durch die Sublimation im Rückstande jederzeit etwas salzsaures Eisen behält, so läfst sich dieses, nachdem es für sich sublimirt worden, und hierauf im Keller zerflossen ist, ebenfalls zur Bereitung dieser Tinktur anwenden.

In beiden hier angeführten Fällen erhält man eine Auflösung des vollkommen oxydirten Eisens in Salzsäure; im ersten Fall wird das Eisen durch die Salpetersäure oxydirt, welche einen Theil ihres Sauerstoffs an dasselbe absetzt und als Salpetergas entweicht. Der vollkommene Eisenkalk wird nun von der Salzsäure aufgelöst. Bey der Auflösung des Eisens in blofser Salzsäure hingegen wird dasselbe nur unvollkommen oxydirt, indem es seinen Sauerstoff aus dem Wasser erhält, wie schon bey der Bereitung des schwefelsauren Eisens gezeigt worden ist, daher entweicht auch bey dieser Auflösung Wasserstoffgas.

Während der Sublimation nimmt aber das Eisen noch mehr Sauerstoff aus der Luft an, und ist daher in dem sublimirten Salze ebenfalls vollkommen oxydirt enthalten. Das salzsaure Eisen zerfliefst

ſehr leicht an der Luft, indem es die Feuchtigkeit derſelben anzieht. Man glaubte ehemahls, daſs der Aether aus dieſer wäſſerichten Auflöſung des ſalzſauren Eiſens bloſs den Eiſenkalk abſcheide und in ſich aufnehme; es iſt dieſs aber nicht der Fall, ſondern er löſet einen Theil des ſalzſauren Eiſens auf, und ſtellt damit die gelbe Flüſſigkeit dar. So wohl der reine eiſenhaltige Aether, als der mit Weingeiſt gemiſchte, hat die Eigenſchaft, wenn er der Einwirkung des Sonnenlichts ausgeſetzt wird, ſeine Farbe zu verlieren. Es iſt dieſs eine ſehr intereſſante Erſcheinung, wenn man die Veränderungen beobachtet, welche er dabey erlitten hat. Miſcht man ihn nämlich vor dem Bleichen mit einer kaliſchen Auflöſung, ſo verbindet ſich das Alkali mit der Salzſäure, und der Eiſenkalk wird im vollkommen oxydirten Zuſtande mit gelber Farbe ausgeſchieden; behandelt man hingegen den gebleichten eben ſo, ſo wird der Eiſenkalk durch das Kali in unvollkommen oxydirtem Zuſtande mit bläulich grüner Farbe niedergeſchlagen. Es iſt alſo durch das Sonnenlicht aus dem Eiſenkalk ein Theil des Sauerſtoffs abgeſchieden, und erſterer in unvollkommen verkalkten Zuſtand verſetzt worden; welche Verwandtſchaftsgründe aber hierbey zum Grunde liegen, dieſs können wir bis jetzt noch nicht beſtimmen. Aus den hier angeführten Eigenſchaften ergibt ſich auch, wie man die Güte der eiſenhaltigen Naphtha erfahren kann. Sie muſs, ſo wohl im reinen Zuſtande, als mit Weingeiſt vermiſcht, völlig farbenlos erſcheinen, und eine Auflöſung des kohlenſauren Kali's muſs einen un-

vollkommenen Eisenkalk mit bläulich grüner Farbe daraus abscheiden.

Systeм. Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 3ter Theil. §. 3024—3027.

Pharmacologie von eben demselben, 2ten Theils 2ter Band. S. 297.

Verbesserungen pharm. chemischer Operationen von J. F. A. Göttling, S. 232.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbstädt, 3ter Theil, 1808.

80) *Spiritus vini rectificatissimus, seu alcoholisatus, Alcohol vini.* (Höchst rectificirter Weingeist, alkoholisirter Weingeist, Alkohol.)

Der Weingeist ist ein Produkt des ersten Grades der Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten, z. B. des Mostes, des jungen Bieres, und überhaupt aller Fruchtsäfte, welche süsen Geschmack zeigen. Durch die Destillation kann der Weingeist aus den gegohrenen Flüssigkeiten abgeschieden werden. In südlichen weinreichen Ländern, z. B. in Frankreich, gewinnt man ihn durch die Destillation des Weines, dagegen aber wird derselbe in dem nördlichen Deutschland gröfsten Theils aus Getreidearten gewonnen, welche man mit Wasser erst der geistigen Gährung unterwirft, und nach Vollendung derselben den Weingeist durch die Destillation abscheidet.

Nur ganz im Kurzen will ich zuerst etwas über die geistige Gährung beybringen, welche man auch, wenn man die geistige Säure und Gährung als eine einzige nur durch verschiedene Stufen unterbro-

brochene Operation betrachtet, den erſten Grad der Gährung nennt. Als Beyſpiel einer gährenden Flüſſigkeit wähle ich hier den friſch gepreſsten Moſt. Setzt man dieſen einer Temperatur von 60 bis 70° Fahrenheit aus, ſo geräth er in eine innere Bewegung; es ſteigen Luftblaſen in die Höhe, welche ſich als kohlenſaures Gas charakteriſiren, er wird getrübt, die Temperatur der Flüſſigkeit iſt jederzeit um einige Grade höher, als die der äuſsern Luft, und auf der Oberfläche zeigt ſich ein Schaum. Nach einiger Zeit läſst die innere Bewegung nach, die Flüſſigkeit hellt ſich auf, und es zeigt ſich ein Bodenſatz, welcher unter dem Namen Weinhefen bekannt iſt. Der Moſt hat jetzt eine groſse Veränderung erlitten, er beſitzt nicht mehr den ſüſsen Geſchmack, und mit einem Wort, er iſt in Wein umgeändert, aus welchem wir durch Deſtillation eine Flüſſigkeit, nämlich den Weingeiſt, abſcheiden können, welche vorher in dem rohen Moſte nicht vorhanden war. Dieſe groſse Veränderung, welche der Moſt hier erlitten hat, iſt einzig der hohen Temperatur und der gehörigen Menge in ihm vorhandener Wäſsrigkeit zuzuſchreiben, ohne welche keine Gährung möglich iſt, ob ſie hier gleich nur als verdünnendes Mittel wirkt. Ehemals hielt man den Zutritt der äuſsern Luft bey der Weingährung für unumgänglich nothwendig; neuere Verſuche haben aber bewieſen, daſs dieſelbe ganz entbehrlich iſt. Lavoiſier unternahm die Gährung in einem luftdicht verſchloſſenen Apparat, um die dabey frey werdenden Gasarten auffangen zu können, und ſie gelang vollkommen,

Die wichtigſten Erſcheinungen, auf welche wir unſere Aufmerkſamkeit richten müſſen, um eine richtige Vorſtellung von dieſer Operation zu erhalten, ſind 1) die hohe zur Gährung nöthige Temperatur, 2) das Entweichen von kohlenſaurem Gas, und 3) das Verſchwinden des vorher in dem Maſse vorhandenen Zuckers, deſſen Verluſt der Geſchmack zeigt. Der Moſt enthält hauptſächlich Waſſer, Zucker, Schleim und einige weſentliche Salze, z. B. den Weinſtein und die weinſteinſaure Kalkerde. Der Zucker und der Schleim haben beide gleiche Beſtandtheile, nämlich den Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und Sauerſtoff, ſie unterſcheiden ſich bloſs durch das modificirte Verhältniſs dieſer Stoffe. Die Weinſteinſäure, welche im Weinſtein und in der weinſteinſauren Kalkerde zugegen iſt, hat dieſe nämlichen Beſtandtheile, nur enthält ſie den Sauerſtoff im Uebermaſs. Zwar werden dieſe beiden Salze nach beendigter Gährung ausgeſchieden, doch glaube ich, daſs ein Theil der in denſelben vorhandenen Weinſteinſäure zur Gährung beſonders viel beyträgt, und wir finden auch die Menge dieſer Salze nach der Gährung geringer als vorher. Durch die Einwirkung der Wärme erleiden nun dieſe Pflanzenſtoffe eine Modification ihrer Beſtandtheile. Ein Theil des Sauerſtoffs, welcher, wie ich mir vorſtelle, aus der Weinſteinſäure genommen wird, wirft ſich auf den im Zucker und Schleim vorhandenen Kohlenſtoff, und bildet Kohlenſäure, welche entweicht. Der Zucker, welcher hierdurch eines Theils von Kohlenſtoff beraubt iſt, wird nun den Waſſerſtoff im

Uebermafs enthalten, er verbindet ſich noch mit einem Theil Sauerſtoff, und ſo entſteht der Weingeiſt. Der Schleim ſcheint zwar hier auch mitzuwirken, doch findet er ſich nach beendigter Gährung gröfsten Theils wieder, denn da die Flüſſigkeit jetzt mit Weingeiſt geſchwängert iſt, ſo kann ſie den Schleim nicht mehr aufgelöſt erhalten, dieſer wird alſo ausgeſchieden, und bildet die Hefen; auch die vorhandenen Salze können in der weingeiſthaltigen Flüſſigkeit nicht mehr aufgelöſt bleiben, und werden daher ebenfalls ausgeſchieden, dieſs beweiſt der nach der Gährung ſich an die Wände der Fäſſer anlegende Weinſtein. Der Weingeiſt iſt weit flüchtiger als das Waſſer, und man kann ihn daher durch Deſtillation abſcheiden. Aber er erſcheint nun noch nicht im reinen Zuſtande, ſondern mit ſehr viel Wäſsrigkeit verbunden, als ſo genannter Branntwein. Da er aber ſchon bey 165° Fahrenheit ins Kochen kommt, das Waſſer hingegen 212° erfordert, ſo kann er durch eine nochmalige Deſtillation reiner, obgleich noch mit vielem Waſſer verbunden, dargeſtellt werden, und nun heifst er rectificirter Weingeiſt (*Spiritus vini rectificatus.*). Es kommt überhaupt bey der Rectification des Weingeiſtes ſehr darauf an, einen gelinden Wärmegrad zu beobachten, welcher blofs zur Verflüchtigung des Weingeiſtes hinreicht, der zuerſt übergehende iſt waſſerfreyer als der letzte. Da der beſonders aus Getreide erhaltene Branntwein mehrentheils einen unangenehmen fuſelichten Geruch hat, ſo bedient man ſich ſchon bey dieſer Deſtillation verſchiedener Zu-

fätze, um den rectificirten Weingeiſt mit reinem Geruch zu erhalten, dahin gehört beſonders der ſehr zu empfehlende Zuſatz von gut ausgeglühetem Kohlenpulver, einige ſchütten auch etwas concentrirte Schwefelſäure in die Blaſe, welches nicht ohne Nutzen iſt. Der Zuſatz von Pottaſche oder Kochſalz hat bey dieſer Deſtillation den Nutzen, daſs das Waſſer in Verbindung mit dieſen Salzen ſchwerer verdampft, wobey der Weingeiſt, mit weniger Waſſer gemiſcht, übergehen kann. Doch erhält man durch dieſe Deſtillation, wegen des in zu groſser Menge vorhandenen Waſſers, niemals einen ganz waſſerfreyen Weingeiſt, und er enthält noch den vierten bis fünften Theil davon. Ihn im höchſten Grade rein darzuſtellen, werden mehrere Deſtillationen erfordert, und wie dieſe am zweckmäſsigſten unternommen werden können, ſoll hier gezeigt werden.

Zuerſt etwas von den verſchiedenen Proben, welche man mit dem höchſt rectificirten Weingeiſt unternimmt, um ſeine Güte, welche in der Abweſenheit des Waſſers beſteht, zu erforſchen. Die gewöhnlichſten ſind, daſs man trockenes Schieſspulver oder trockene Baumwolle damit übergieſst, und den Weingeiſt anzündet. Iſt er wirklich ganz waſſerfrey, ſo werden ſich dieſe Dinge, nachdem der letzte Theil des Weingeiſts abgebrannt iſt, entzünden, enthielt er aber Waſſer, ſo feuchtet dieſes die Körper an, und ſie entzünden ſich nicht. Dieſe Proben ſind gar nicht zuverläſſig, denn wenn der Weingeiſt nur wenig Waſſer enthält, ſo wird dieſes wegen der hohen Temperatur, die durchs Verbrennen erzeugt iſt,

noch ehe der Weingeiſt völlig abgebrannt iſt, verflüchtiget, die Körper bleiben dann trocken zurück und entzünden ſich, und das Waſſer muſs ſchon in ſehr groſser Menge vorhanden ſeyn, wenn die Körper nach dem Verbrennen feucht zurück bleiben ſollen. Etwas zuverläſſiger iſt die Probe mit ganz trockenem Kali (55.). Schüttelt man den Weingeiſt damit, ſo muſs dieſes nicht zerflieſsen, ſondern völlig trokken auf dem Boden liegen bleiben; wird es aber aufgelöſt und bildet es dann eine unter dem Weingeiſt ſtehende Flüſſigkeit, oder wenn es auch nur feucht wird, ſo beweiſet dieſs den Waſſergehalt des Weingeiſtes, denn das Kali hat eine ſo nahe Verwandtſchaft zum Waſſer, daſs es dieſes dem Weingeiſt entzieht. Dieſe Probe iſt zwar entſcheidend, aber die Menge des vorhandenen Waſſers läſst ſich doch nicht genau dadurch beſtimmen; dieſe genau zu erfahren, dazu dient einzig die Beſtimmung des ſpec. Gewichts des Weingeiſtes, welches aber auch die genaueſten Reſultate liefert. Man würde dieſes, obgleich etwas mühſam und weniger zuverläſſig, finden, wenn man ein Glas, das bey 16° R. Thermometerſtand 1000 Gran Waſſer hält, mit dem Weingeiſt anfüllte; dieſer darf nun, wenn er völlig waſſerfrey iſt, nur 791 Gr. wiegen, wiegt er mehr, ſo enthält er Waſſer, und die Procente deſſelben können nun nach dem überſchüſſigen Gewicht berechnet werden. Hr. Doct. Richter hat uns mit einem Inſtrumente, dem Alkoholometer, beſchenkt, mit welchem ſich in wenig Augenblicken nicht nur die Stärke des Alkohols, ſondern auch die Stärke des

gewöhnlichen Branntweins genau beſtimmen läſst. Seine äuſsere Geſtalt iſt von einer gewöhnlichen Branntweinſpindel nicht verſchieden, er iſt mit einer Scale verſehen, welche von o bis 100 reicht. Senkt man ihn bey einer Temperatur von 16° R. in deſtillirtes Waſſer, ſo ſinkt er bis auf o. Senkt man ihn in den reinſten Alkohol, ſo ſinkt er bis 100. Hätte man nun z. B. einen Weingeiſt, welcher im Hundert 20 Procent Waſſer enthielte, ſo wird der Alkoholometer auch nur bis auf 80 Grad einſinken. Auf dieſe Art läſst ſich alſo der Gehalt an Waſſer ſehr genau beſtimmen, und der Apotheker kann mit dieſem Inſtrument auch zugleich den Gehalt des einzukaufenden Branntweins an wahrem Alkohol ſehr genau finden.

Durch wiederholte Deſtillationen des rectificirten Weingeiſtes kann man zwar, wenn man die zuerſt übergehende Partie für ſich auffängt, und ſie von neuem einer Deſtillation auf eben dieſe Art unterwirft, endlich einen ganz waſſerfreyen Alkohol erhalten, wenn man dabey die Feuerung ſehr mäſsig betreibt; allein es werden, wie ſchon geſagt iſt, wiederholte Deſtillationen erfordert, und man erhält immer nur wenig abſoluten Alkohol, weil bey dieſer Deſtillation das Waſſer, und wenn die Temperatur auch bey weitem nicht den Kochpunkt erreicht, dennoch verdampft, und mit dem Weingeiſt, obgleich in geringerer Menge, als vorher, gemiſcht, übergeht. Ueberhaupt muſs bey jeder Deſtillation des Alkohols, ſie mag für ſich, oder mit einem ſalzigen Zuſatz, geſchehen, die Feuerung ſehr behutſam

betrieben werden. Um das Waſſer vor der Deſtillation von dem Weingeiſt abzuſcheiden, ſchüttet man in einen ſtarken *Spir. vini rectificatus* den ſechsten bis achten Theil Kali, ſchüttelt ihn ſtark damit, und läſst es einige Zeit ſtehen. Das Kali entzieht dem Weingeiſt das Waſſer und löſt ſich darin auf; dieſe Auflöſung bildet, wie ſchon erwähnt iſt, eine abgeſonderte Flüſſigkeit, von welcher der Weingeiſt abgeſchieden wird; dieſen rectificirt man nun mit einem Zuſatz von ungefähr dem ſechzehnten Theil Kali bey ſehr behutſamen Feuer, und das zuerſt übergehende Deſtillat iſt dann völlig waſſerfreyer Weingeiſt, in welchem der Alkoholometer 100° zeigt. Herr D. Richter hat eine vortreffliche und gar nicht koſtbare Methode angegeben, den abſoluten Alkohol zu bereiten. Sie gründet ſich auf die groſse Anziehungskraft der ganz trockenen ſalzſauren Kalkerde zum Waſſer, und ihre Auflösbarkeit im Weingeiſt. Dieſes Salz erhält man bey verſchiedenen Arbeiten zufällig, z. B. bey der Bereitung des kohlenſauren Ammoniums (21.) und des kauſtiſchen Salmiakgeiſtes (61.). Man übergieſst den bey dieſer Arbeit in der Retorte befindlichen Rückſtand mit Waſſer, welches die ſalzſaure Kalkerde auflöſt. Dieſe Auflöſung wird nun von der im Ueberſchuſs vorhandenen Kalkerde durch ein Seihetuch geſchieden, und hierauf kocht man ſie in einem eiſernen Keſſel bis zur Trocknifs ein, das trockene Salz bringt man in einem Schmelztiegel zum glühenden Fluſſe, um alle Wäſsrigkeit davon zu entfernen; hierauf gieſst man es in einen vorher erwärmten Mörſer aus, und ſtöſst es ſo ſchnell als mög-

lich zum gröblichen Pulver; je feiner das Pulver ist, desto vortheilhafter und bequemer ist dessen Anwendung, nur muss das Pülvern auch äusserst geschwind geschehen, damit nicht das Salz Feuchtigkeit aus der Luft anziehe, welches sehr leicht geschieht; man hebt es jetzt zum Gebrauch in trockenen, sehr gut-verstopften und verbundenen, Flaschen auf.

Will man den Alkohol destilliren, so bereite man sich vorher durch die gewöhnliche Destillation, einen guten rectificirten Weingeist, welcher wenigstens 75 bis 85° durch den Alkoholometer anzeigen muss; je stärker er ist, desto mehr absoluten Alkohol wird man erhalten. Man schütte nun in die Destillirblase einen Theil der salzsauren Kalkerde, und hierauf giesse man drey Theile Weingeist unter beständigem Umrühren hinzu. War das Salz fein gepülvert, so wird es sich sehr schnell auflösen, war es aber nur gröblich, so erfordert es längere Zeit und man läfst dann die Blase etwa eine Stunde lang bedeckt stehen, worauf man noch ein Mahl umrührt, den Blasenhut aufsetzt und alles genau lutirt. Von selbst versteht sich, dass so wohl der Hut als die Röhre, so wie die Vorlage, vollkommen trocken seyn müssen. Man gibt nun gelindes Feuer. Der zuerst übergehende Alkohol zeigt 100°, und ist also vollkommen wasserfrey; man wechselt die Vorlage und untersucht das Destillat oft, damit nicht der nachfolgende wässerichte Weingeist, welcher zwischen 95 und 100° zeigt, den erstern verunreinige, nach und nach zeigt er immer mehr Wassergehalt. Man kann nun alles zusammen laufen lassen, wodurch

man, wenn der rectificirte Weingeiſt 80° zeigte, einen Weingeiſt erhält, der zwiſchen 90 und 100° zeigt, je nach dem die Deſtillation behutſam betrieben wird. Man kann dieſen von neuem zur Deſtillation des Alkohols anwenden. In der Blaſe findet ſich eine dickliche Flüſſigkeit, welches eine wäſſerichte Auflöſung der ſalzſauren Kalkerde iſt, man kocht ſie von neuem zur Trocknifs ein, ſchmelzt ſie, pülvert ſie wie vorher und hebt ſie zu fernerm Gebrauch auf. Sie kann auf dieſe Art unzählige Male zur Entwäſſerung des Weingeiſtes dienen.

Die Eigenſchaften des Weingeiſtes ſind bekannt genug, als daſs ich dieſelben hier ſehr weitläufig anführen dürfte, daher nur die hauptſächlichſten, welche über ſeine Natur ein näheres Licht verbreiten. Er verbrennt an der Luft mit blauer Flamme und bey dieſer Verbrennung wird ſehr viel Waſſer und dem Gewichte nach bey weitem weniger Kohlenſäure erzeugt; dieſs beweiſet, daſs der Waſſerſtoff in ihm der vorwaltende Beſtandtheil iſt. Wird bey ſeiner Verbrennung der Zufluſs der Luft in etwas gehemmt, ſo ſetzt er einen geringen Theil Ruſs ab, ſonſt verbrennt er aber ganz ohne Ruſs. Es iſt ſehr leicht, ſein ſpec. Gewicht iſt bereits beſtimmt worden. Mit Waſſer iſt er in allen Verhältniſſen miſchbar. In Hinſicht ſeiner Auflöſungskräfte gegen viele Stoffe verhält er ſich dem Waſſer entgegen geſetzt. Er löſt z. B. die Harze, die ätheriſchen Oele, auf, welches das Waſſer nicht thut, dagegen werden Gummi, Schleim, Stärke, u. ſ. w. nicht von ihm aufgelöſt. Sein Geruch und Geſchmack iſt eigen-

thümlich. Die Mittel, den Alkohol auf Waſſergehalt zu prüfen, ſind bereits angeführt.

Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 2ter Theil, §. 1788 — 1862.

Pharmacologie von eben demſelben, 2ten Theils 2ter Band. §. 175—184.

Richter im Berl. Jahrb. der Pharmacie 1799. S. 83.

Hermbſtädts Grundriſs der allgem. Experimentalchemie, 4ter Theil.

Deſſen Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie, 3ter Theil, 1808.

81) *Stibium oxydatum album. Antimonium diaphoreticum. Ceruſſa Antimonii. Calx Antimonii alba.* (Vollkommener Spieſsglanzkalk. Schweiſstreibender Spieſsglanzkalk. Weiſser Spieſsglanzkalk.)

Man menge 2 Theile gepülverten rohen Spieſsglanz mit 5 Theilen reinen trockenen Salpeter. Hierauf bringe man einen geräumigen heſſiſchen Schmelztiegel zwiſchen Kohlen zum Rothglühen, und trage mit einem eiſernen Löffel das Gemenge in kleinen Portionen ein.

Es entſteht jederzeit ein lebhaftes Verpuffen, und man trägt nicht eher eine neue Portion hinzu, bis die erſtere vollkommen verpufft iſt. Sehr vorſichtig muſs man ſeyn, daſs nicht an dem Löffel, womit man einträgt, etwas von der glühenden Miſchung hängen bleibt, weil hierdurch, wenn man mit demſelben wieder in das Gemenge fährt, dieſes auf ein Mal entzündet wird, welches mit dem gröſsten Nach-

theil für den Arbeiter verbunden ist, wie davon Beyspiele vorhanden sind. Während des Verpuffens setzt sich an den obern Theil des Tiegels ein grauer krystallinischer Anflug, unvollkommenes Spiefsglanzoxyd, welches sorgfältig mit einem Spatel abgestofsen, und mit der glühenden Masse wieder gemischt werden mufs, weil sonst, wenn dieſs nicht geschieht, das Präparat offenbar vergiftet seyn würde, da dieſses unvollkommene Oxyd in den kleinsten Dosen oft tödliches Brechen erregt. Man hält, nachdem alles eingetragen ist, die Masse noch eine halbe Stunde lang in glühendem Flufs, und schöpft sie mit einem eisernen Löffel aus. Die Masse besteht jetzt aus vollkommenem Spiefsglanzoxyd, aus freyem ätzenden Kali, mit schwefelsaurem und noch etwas salpetersauren Kali gemengt. Man pülvert sie fein, und so stellt sie das *Stibium oxydatum album non ablutum* dar, gewöhnlicher aber ist das *Stibium oxydatum album ablutum*. Um dieſses zu erhalten, übergiefst man die geschmolzene und zerstofsene Masse mit 10 bis 15 Theilen ihres Gewichts kochendem Wasser, und rührt sie eine Zeit lang stark um, man filtrirt nun die Flüssigkeit ab, und süfst den weifsen Kalk noch so oft mit kochendem Wasser aus, bis dieſses geschmacklos abläuft. Man trocknet ihn hierauf und hebt den vollkommenen Spiefsglanzkalk, dem blofs noch etwas Kali anhängt, welches durch Aussüfsen nicht wegzubringen ist, zum Gebrauch auf. Das Aussüfsungswasser enthält das ätzende Kali mit den andern Salzen aufgelöst; ersteres enthält noch vollkommenes Spiefsglanzoxyd, welches in ätzenden

Alkalien auflöslich ist; um es abzuscheiden, setzt man so viel Schwefelsäure zu, als noch ein Niederschlag sich zeigt. Er führte ehemals den Namen *Materia perlata*, da er aber von dem ersteren gar nicht verschieden ist, so kann er mit demselben gemengt werden. Man kann diese Fällung dann vornehmen, ehe das Wasser noch von dem Bodensatze abgegossen wird, wo denn der entstehende Niederschlag sogleich mit dem Bodensatze gemischt wird. Wird das zum Ausüsen gebrauchte Wasser abgedampft, so krystallisirt schwefelsaures Kali, und etwas unzersetzter Salpeter, welcher unter dem Namen *Nitrum antimoniatum* aufbewahrt wird. Es ist dieß aber nichts weiter als Kali mit unvollkommener Salpetersäure gesättigt und mit schwefelsaurem Kali gemengt. Werden bey der Detonation auf einen Theil Spiesglanz nur zwey Theile Salpeter genommen, so erhält man den Spiesglanz ebenfalls vollkommen oxydirt; es wird aber dabey aller Salpeter zerstört, und die Flüssigkeit enthält bloss ätzendes Kali und schwefelsaures Kali, das ohne dieß ganz entbehrliche *Nitrum antimoniatum* wird also hier nicht gewonnen; will man dieses zugleich mit erhalten, so müssen wenigstens zwey und ein halber bis drey Theile Salpeter genommen werden.

Wenn man statt des rohen Spiesglanzes Spiesglanzmetall (*Stibium purum* No. 84.) anwendet, welches man vorher fein pülvert, und ebenfalls nur mit zwey Theilen Salpeter verpufft, so erhält man das nämliche vollkommene Oxyd, das Ausüsewasser enthält aber bloss ätzendes Kali, vielleicht noch mit

etwas unzerſetztem Salpeter, ſchwefelſaures Kali iſt aber nicht vorhanden.

Der rohe Spieſsglanz beſteht aus Spieſsglanzmetall und Schwefel.

Der Salpeter beſteht aus Kali und Salpeterſäure, die Beſtandtheile der letztern ſind der Salpeterſtoff und der Sauerſtoff. Der Sauerſtoff wirkt auf den Schwefel und verwandelt ihn in Schwefelſäure, welche nun mit dem aus dem Salpeter frey gewordenen Kali in Verbindung tritt; zweytens verbindet ſich der Sauerſtoff mit dem Spieſsglanzmetall, und oxydirt dieſes vollkommen; ein Theil dieſes Kalks wird von dem Kali aufgelöſt, und findet ſich, wie ſchon erwähnt iſt, in dem Ausſüſsewaſſer. Wird der Salpeter im Uebermafs angewendet, ſo dafs ſeine Säure zur Zerſetzung des Spieſsglanzes nicht völlig conſumirt wird, ſo erleidet dieſe überſchüſſige Säure dennoch eine Veränderung, indem ſie in der Glühehitze eines Theils Sauerſtoff beraubt wird, und ſie findet ſich daher mit dem Kali in unvollkommenem Zuſtande verbunden, in welchem ſie ſich von der vollkommenen Säure beſonders dadurch unterſcheidet, dafs ſie nur eine ſehr geringe Verwandtſchaft gegen das Kali zeigt, und daher faſt durch jede andere weit ſchwächere Säure daraus abgeſchieden werden kann. Während der Detonation bemerkt man einen häufigen weifsen Rauch, welches der ſich an den obern Theil des Tiegels anlegende unvollkommene Spieſsglanzkalk iſt. Da das Spieſsglanzmetall im Feuer flüchtig iſt, ſo verdampft ein Theil deſſelben, noch ehe der Salpeter darauf einwirken konn-

te, und oxydirt ſich beym Zutritt der Luft bloſs unvollkommen, der vollkommene oxydirte Kalk hingegen iſt höchſt feuerbeſtändig. Bey der Verpuffung des Spieſsglanzmetalls mit Salpeter kann der Sauerſtoff bloſs auf das Metall wirken, weil hier kein Schwefel vorhanden iſt, es kann alſo auch ganz natürlich hier kein ſchwefelſaures Kali entſtehen.

Da das *nitrum antimoniatum* nur wenig und faſt gar nicht mehr gebraucht wird, ſo verfährt man, wie ſchon erwähnt iſt, ökonomiſcher, nur 2 Theile Salpeter anzuwenden, und ſollte ja das erwähnte Salz verlangt werden, ſo kann man es ſich verſchaffen, wenn man etwas Salpeter in einem Schmelztiegel in zehn Minuten langem Fluſs hält, ihn hierauf wieder auflöſt und kryſtalliſiren läſst. Die Säure verliert, wie vorhin, durch dieſes Schmelzen ebenfalls einen Theil ihres Sauerſtoffs, wird unvollkommen und bildet nun mit dem Kali ein von dem vorigen gar nicht verſchiedenes Salz. Das vollkommene Spieſsglanzoxyd erſcheint im reinen Zuſtande mit völlig weiſser Farbe, oft aber iſt es, wenn es aus dem rohen Spieſsglanz gewonnen wird, gelb, nicht ſelten auch grün. Die erſte Farbe rührt vom Eiſen her, mit welchem der Spieſsglanz verunreinigt iſt; man kann ihn hierauf am ſicherſten durch die Detonation mit Salpeter prüfen, wenn man drey Theile des letztern mit einem Theil Spieſsglanz in einem irdenen Tiegel verpufft, ohne jedoch mit einem eiſernen Spatel umzurühren. Iſt er eiſenfrey, ſo erſcheint dieſe Maſſe vollkommen weiſs, im Gegentheile gelb. Der Braunſtein läſst ſich auf die nämliche Art

entdecken, und charakterisirt sich durch die grüne Farbe; diese oft nicht absichtlichen Verfälschungen sind weiter nicht nachtheilig, und beeinträchtigen die Wirkung des ohne dies ganz unwirksamen Präparats gewiss nicht. Es findet aber nach der Erfahrung Hermbstädts noch eine dritte höchst schädliche Verfälschung Statt, nämlich mit Arsenikkies (Mispickel); durch das Verpuffen mit Salpeter wird hier mit dem vollkommenen Spiesglanzkalk zugleich weisser Arsenik entstehen, dessen fürchterliche Wirkungen bekannt sind. Doch ist, wenn wirklich eine solche Verfälschung Statt findet, das Erz nicht eingeschmolzen, sondern blos in Stücken beygemengt, deren äussere Kennzeichen von dem des Spiesglanzes sehr verschieden sind. Der Spiesglanz hat auf dem frischen Bruche eine stahlgraue Farbe, ein ihm eigenthümliches spiessichtes Gewebe und eine beträchtliche Sprödigkeit. Der Arsenikkies hingegen ist sehr schwer, auf dem frischen Bruche von graugelber Farbe, und vollkommenem metallischen Glanze; sein Bruch ist körnicht, er springt sehr schwer in Stücke und ist hart. Beym Zusammenschlagen mit einem Feuerstahl zeigt er Knoblauchsgeruch, und streut man ihn auf glühende Kohlen, so wird dieser Geruch noch weit stärker.

Das vollkommene Spiesglanzoxyd, welches man durch die Behandlung des reinen Metalls selbst oder des Spiesglanzes mit Salpeter erhalten hat, ist völlig unschmackhaft und unauflöslich im Wasser. Es enthält noch einen kleinen Antheil Kali, wel-

ches ihm durchs Auslaugen nicht entzogen werden kann, nur die Säuren entziehen ihm daſſelbe, übrigens iſt es wie jedes vollkommene Metalloxyd in vollkommenen Säuren völlig unauflöslich, und dieſs gibt ein Mittel ab, die Gegenwart des ſehr ſchädlichen unvollkommenen Spieſsglanzoxyds zu entdekken, wenn man ihn nämlich mit etwas deſtillirtem Eſſig übergieſst, und dieſen eine Zeit lang darüber ſtehen läſst; ſetzt man der abfiltrirten Flüſſigkeit etwas Blutlauge (8.) zu, ſo entſteht ein weiſser Niederſchlag, welcher blauſaures Spieſsglanzoxyd iſt. Auch durch die kohlenſauren Alkalien darf kein Niederſchlag entſtehen, weil es ſonſt entweder mit Kalkerde, Bleyweiſs und dergleichen, verfälſcht iſt, oder noch unvollkommen oxydirtes Spieſsglanzmetall enthält. Seine weiſse, wenig ins Gelbe fallende, Farbe entſcheidet für ſeine Reinheit in Hinſicht auf Eiſen und Braunſteingehalt.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band, S. 333.

Pharmacologie von eben demſelben, 3ter Theil, §. 3295 u. 3296.

Handbuch der Apothekerkunſt von J. F. Weſtrumb, §. 1401 — 1406.

Hermbſtädt im Berliner Jahrbuch der Pharmacie 1798, S. 109.

Deſſen Grundriſs der allgem. Experimentalchemie etc. 3ter Theil.

Deſſen Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie. 3ter Theil. 1808.

82) *Stibium oxydulatum fuscum*, *Crocus antimonii seu metallorum.* (Braunrother Spiefsglanzkalk, Spiefsglanzfaffran, Metallfaffran.)

Man menge gleiche Theile gepülverten rohen Spiefsglanz, und reinen Salpeter genau, und zünde diefs Gemenge in einem eifernen Keffel oder Mörfer, mit einer glühenden Kohle, am beften auf einem freyen Platze an. Es entfteht ein lebhaftes Verpuffen, und es bleibt eine leberfarbene Maffe zurück, die unter dem Namen Spiefsglanzleber (*Hepar antimonii*) officinell ift. Nach dem Erkalten ftofse man die Maffe zu feinem Pulver und koche fie mit hinlänglichem Waffer aus. Es bleibt ein braunes Pulver zurück, welches, nachdem es durchs Filtrum abgefchieden, und vollkommen mit Waffer ausgefüfst worden ift, das verlangte *ftibium oxydulatum fuscum* darftellt. In einigen Vorfchriften ift das Verhältnifs des Salpeters zum Spiefsglanz etwas gröfser angegeben, indem 5 Theile Salpeter zu 4 Theilen Spiefsglanz, oder $4\frac{1}{2}$ Theil Salpeter auf 3 Theile Spiefsglanz genommen werden follen.

Der Spiefsglanz befteht aus Spiefsglanzmetall und Schwefel, der Salpeter wirkt hier, wie bey der Bereitung des *Stibii oxydati albi* (81.), indem die Säure deffelben ihren Sauerftoff an den Schwefel abfetzt, wodurch Schwefelfäure entfteht, aber auch zugleich dem Metall einen Theil abtritt, wodurch diefes in den unvollkommen oxydirten Zuftand verfetzt wird.

Bey der Bereitung des *Stibii oxydati albi* wurden dritthalb Theile Salpeter auf einen Theil Spiefsglanz genommen, hier aber nur gleiche Theile, und hierauf beruht auch der grofse Unterfchied zwifchen dem hier erhaltenen und jenem Präparate. Die geringe Menge des hier vorhandenen Sauerftoffs kann nur einen Theil des Schwefels in Schwefelfäure verwandeln, welche fich nun mit dem aus dem Salpeter frey gewordenen Kali verbindet, doch wird hierzu nicht aller Sauerftoff verwendet, fondern ein Theil deffelben verbindet fich mit dem Spiefsglanzmetall und oxydirt diefs unvollkommen, weil zur vollkommenen Oxydation die Menge des vorhandenen Sauerftoffs zu geringe ift. Ein beträchtlicher Theil Schwefel bleibt daher ungefäuert, und geht zum Theil mit dem Kali des Salpeters, welches wegen der geringen Menge der entftandenen Schwefelfäure zum Theil noch frey ift, in Verbindung und bildet gefchwefeltes Kali, diefes hat die Eigenfchaft, das Spiefsglanzoxyd auflöfen, und es entfteht hieraus eine Verbindung des Spiefsglanzoxydes mit Schwefel und Kali, welche unter dem Namen Schwefelleber bekannt ift, doch bleibt der gröfste Theil des Spiefsglanzoxyds unaufgelöft; nur ift er nicht ganz rein, fondern enthält noch Schwefel. Beym Auskochen der detonirten Maffe mit Waffer löft diefes nun die Spiefsglanzleber und das fchwefelfaure Kali auf, und das braune Spiefsglanzoxyd bleibt mit Schwefel verbunden zurück.

Wenn man gleiche Theile rohen Spiefsglanz und kohlenfaures Kali (53.) zufammen-

ſchmelzt, ſo erhält man ebenfalls eine Spieſsglanzleber, welche aber in ihren Eigenſchaften von der vorigen ſehr verſchieden iſt; ſie zerflieſst leicht an der Luft, da hingegen jene trocken bleibt. Beym Auskochen mit Waſſer läſst ſie nur einen unbeträchtlichen Theil unvollkommenes Spieſsglanzoxyd mit Schwefel verbunden zurück, welches von jenem, durchs Verpuffen des Spieſsglanzes mit Salpeter erhaltenen, nicht verſchieden iſt, und man bedient ſich deſshalb der hier zuletzt beſchriebenen Methode nicht, um das *Stibium oxydulatum fuscum* zu bereiten. Es entſteht hier die Frage, woher der Sauerſtoff zur unvollkommenen Oxydation des Spieſsglanzmetalls genommen wird, da er hier, ſo viel wir jetzt nach Erfahrung ſchlieſsen können, weder in dem rohen Spieſsglanz, noch in dem Kali vorhanden iſt. *) Vielleicht wirkt hier das dem Kali und dem Spieſsglanz anhängende Waſſer, welches ſeinen Sauerſtoff an das Metall abſetzt, wodurch der Waſſerſtoff deſſelben frey wird, und mit Schwefel verbunden als Schwefelwaſſerſtoff (24. 28.) mit dem Kali, dem Schwefel und dem Spieſsglanzoxyd die Spieſsglanzleber bildet. Die Urſache, warum hier weit weniger Spieſsglanzoxyd unaufgelöſt zurück bleibt, als im erſten Fall, liegt darin, daſs hier das Kali in gröſserer Menge vorhanden iſt,

*) Jetzt iſt dieſe Frage nicht mehr ſchwer zu beantworten, da, wenn ſich Herrn Davy's Entdeckungen beſtätigen, das Kali und Natron Produkte der Miſchung eigenthümlicher Metalle mit Sauerſtoff ausmachen: ſie ſind alſo ſehr dazu geeignet, hier Sauerſtoff abgeben zu können. *H.*

und folglich auch mehr Schwefel und unvollkommenes Spiefsglanzoxyd aufgelöft erhalten kann, weil nun die in gröfserer Menge vorhandene Schwefelleber auch mehr Spiefsglanzoxyd in fich aufnehmen kann. Im erften Fall hingegen würde nicht nur ein Theil des Schwefels in Säure verwandelt, fondern durch diefe Säure auch ein Theil des Kali gebunden, wodurch natürlich die Menge der Schwefelleber vermindert werden mufste, und wegen diefes Gehalts an fchwefelfaurem Kali zerflieft auch jene Spiefsglanzleber nicht an der Luft.

Der Schwefelgehalt diefes unvollkommenen Spiefsglanzoxyds zeigt fich bey der Behandlung deffelben mit Salzfäure, wobey fich Schwefelwafferftoffgas entbindet, ein Theil des mit der Salzfäure gemifchten Waffers wird nämlich hierbey zerlegt, indem es feinen Sauerftoff an das fehr unvollkommen oxydirte Metall abfetzt, der mit dem letztern verbundene Schwefel aber mit dem frey gewordenen Waffer ftoff den Schwefelwafferftoff bildet. Uebrigens ift diefes unvollkommene Oxyd in den mehreften Säuren, befonders in den Pflanzenfäuren, leicht auflöslich, und hierauf gründet fich die Anwendung deffelben zur Bereitung des Brechweinfteins (91.), und der Brechweine. Wegen feiner ftarken und fehr unfichern emetifchen Kraft wird es für fich nicht angewendet.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band, S. 330.

Syftem. Handbuch der Chemie von eben demfelben, 3ter Th. §. 3341 — 3345.

Handbuch der Apothekerkunst von J. F. Westrumb. §. 1369—1374.

Gründriss der theoret. und experimentellen Pharmacie etc. von D. S. F. Hermbstädt, 3ter Theil. 1808.

83) *Stibium oxydulatum vitrificatum. Vitrum antimonii. Succinum antimonii.* (Spiefsglanzglas.)

Das unvollkommene Spiefsglanzoxyd, wenn es mit etwas Schwefel verbunden ist, fliefst sehr leicht im Feuer zu einem halb durchsichtigen, in dünnen Tafeln aber fast ganz durchsichtigen, hyacinthfarbenen Glase, welches in den Apotheken aufgenommen ist, jedoch wird dasselbe jetzt fast gar nicht mehr für sich zum medizinischen Gebrauch angewendet, sondern nur zur Anfertigung anderer Spiefsglanzpräparate gebraucht. Die Methoden, dasselbe zu erhalten, sind folgende.

Ein Theil gepülverter roher Spiefsglanz wird mit dem halben Theil Kohlenpulver gemengt. Das Gemenge bringt man auf einen sehr flachen Calcinirscherben, und röstet es bey sehr gelindem Feuer, unter beständigem Umrühren. Das Feuer darf besonders im Anfange nicht zu stark seyn, weil sonst der rohe Spiefsglanz, welcher sehr leicht flüssig ist, zusammen backt, wodurch das Rösten erschwert wird, und es mufs nun die ganze Masse von neuem zerrieben werden. Es steigt während des Röstens ein starker Dampf auf, weshalb die Arbeit unter einem gut ziehenden Rauchfange unternommen werden mufs; die im Anfange schwarze Masse nimmt nach und nach eine graue Farbe an, und so bald

bey immer gleichmäfsig fortgefetztem Feuer der Rauch nachläfst, fo verftärkt man das Feuer bis zum fchwachen Rothglühen des Calcinirfcherbens. Wenn fich kein Rauch mehr zeigt, und das graue Pulver nur wenig glänzende Punkte mehr zeigt, ift die Arbeit beendigt. Man bringt nun einen heffifchen Schmelztiegel zwifchen Kohlen zum Rothglühen, und trägt den geröfteten Spiefsglanz hinein, worauf man ihn fogleich bedeckt, um das Einfallen von Kohlen zu verhüten. Er kommt fehr leicht in Flufs, wobey fich ein Theil deffelben in Geftalt eines weifsen Rauchs verflüchtiget. So bald alles vollkommen gleichförmig flieft, gieft man es aus, die erkaltete Maffe ftellt das Spiefsglanzglas dar, deffen äufsere Kennzeichen fchon befchrieben find, doch gelten diefe nur von dem gut bereiteten Glafe; denn ift die Röftung des Spiefsglanzes nicht lange genug fortgefetzt worden, fo erhält man durch das Schmelzen nur eine fehr leicht flüffige, undurchfichtige, leberbraune fchlackichte Maffe, welche nun nicht mehr zu verbeffern ift. Ift hingegen das Röften zu lange fortgefetzt worden, fo ift zu viel Schwefel verdampft, und das Metall zu ftark oxydirt, in diefem Fall fchmilzt das Pulver fehr fchwer, und man erhält dann verglafetes vollkommenes Spiefsglanzoxyd, deffen Eigenfchaften von dem hier bezweckten Spiefsglanzglafe fehr verfchieden find. Man kann diefs jedoch verbeffern, wenn man während des Glühens dem Pulver noch etwas rohen Spiefsglanz zufetzt, wodurch es fehr bald in Flufs gebracht und in Spiefsglanzglas verwandelt wird. Man fieht

hieraus, dafs diese Arbeit mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist, und dafs auf die behutsame Feuerung beym Röften des rohen Spiefsglanzes alles ankommt. Uebrigens mufs das Glas, so bald es nur in vollkommenem Fluffe ist, sogleich ausgegossen werden, weil sich sonst ein beträchtlicher Theil desselben verflüchtigt.

Der Spiefsglanz besteht aus Schwefel und Spiefsglanzmetall, während des Röftens wird der Schwefel verflüchtigt, und durch Einwirkung des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft wird das Metall unvollkommen oxydirt, doch wird durch dieses Röften nicht aller Schwefel weggeschafft, sondern ein Theil desselben bleibt mit dem Metalloxyd verbunden. Man kann zwar die Röftung auch ohne Kohlenpulver vornehmen, allein der Zusatz desselben hat wesentlichen Nutzen, denn erstlich verhindert es das sonst sehr leichte Zusammenfliefsen des Spiefsglanzes; zweytens aber verhindert es hauptsächlich die zu vollkommene Oxydation des Spiefsglanzmetalls, indem sich die Kohle mit dem Sauerstoff verbindet, und als Kohlensäure entweicht; sie bleibt daher nicht in der Mischung, und das nach dem Röften rückständige graue Pulver enthält keine Kohle mehr, es ist blofs unvollkommenes Spiefsglanzoxyd mit noch etwas Schwefel verbunden, und unter dem Namen Spiefsglanzasche (*Cinis antimonii*) bekannt. Der Rauch, welcher bey der Verglasung dieses Pulvers aufsteigt, ist gleichfalls unvollkommenes Spiefsglanzoxyd. Wenn man über den Tiegel einen kalten Körper hält, so verdichtet sich dieser Rauch,

und legt ſich in zarten kryſtalliniſchen Nadeln an, welche Spieſsglanzblumen (*Flores antimonii*) genannt werden. Die Urſache, warum der zu vollkommen oxydirte Spieſsglanz durch einen Zuſatz von rohem Spieſsglanz in den Zuſtand des Spieſsglanzglaſes verſetzt wird, iſt leicht einzuſehen, denn er enthält hierdurch nicht nur den ihm fehlenden Schwefel, ſondern das im Spieſsglanze vorhandene Metall entzieht ihm auch Sauerſtoff, beide werden hierdurch in einen unvollkommen oxydirten Zuſtand verſetzt, und zum Glasfluſſe geſchickt. Hierauf gründet ſich auch Bergmanns Methode, das Spieſsglanzglas zu bereiten. Man ſchmelzt nämlich ein Gemenge aus 8 Theilen vollkommenen Spieſsglanzoxyd (*Stibii oxydati albi* 79.) mit einem Theil Schwefel zuſammen, woraus ein ſehr gutes Spieſsglanzglas entſteht. Der Schwefel entzieht nämlich hier dem Metalloxyd den gröſsten Theil ſeines Sauerſtoffs, hierdurch entſteht Schwefelſäure, welche entweicht, und der nun in unvollkommen oxydirten Zuſtand verſetzte Spieſsglanz ſchmilzt nun mit dem noch vorhandenen Schwefel zu Spieſsglanzglas zuſammen. Der verglaste Spieſsglanz iſt in Pflanzenſäuren noch eben ſo leicht auflöslich wie vorher, und wird daher zur Bereitung des Brechweinſteins (91.) und der Brechweine angewendet, wozu es vorher ſehr fein gepülvert werden muſs; dieſes Pülvern muſs mit vieler Vorſicht geſchehen, weil der dabey auffliegende Staub dem Arbeiter ſehr ſchädlich werden kann. Ehemals miſchte man einen Theil ſchmelzendes Wachs mit 8 Theilen des

ſehr fein gepülverten Glaſes, welches nun unter dem Namen *Vitrum antimonii ceratum* zum innerlichen Gebrauch angewendet wurde.

Das Spieſsglanzglas wird mehrentheils aus Fabriken gezogen. Das äuſsere Anſehen des gut bereiteten iſt bereits beſchrieben; eine Verfälſchung deſſelben kann nicht wohl durch etwas anderes als durch Bleyglas geſchehen. Dieſs läſst ſich entdekken, wenn man eine Quantität deſſelben zerreibt, mit etwas Kohlenpulver und Kali mengt, und das Gemenge einem mäſsigen Glühefeuer ausſetzt, es wird ſich nach dem Erkälten unter der ſchwarzen Schlacke, wenn das Feuer nicht zu heftig war, auf jeden Fall ein metalliſches Korn finden; iſt es reines Spieſsglanzmetall, ſo läſst es ſich unter dem Hammer zu Pulver reiben, das Bleykorn hingegen läſst ſich fletſchen. Uebrigens kann dieſe Verfälſchung nur durch bloſses Einmengen von Bleyglanzſtücken geſchehen, denn beym Zuſammenſchmelzen entzieht das Bley dem Spieſsglanzkalke den Schwefel, und es kann dann kein Glas entſtehen. Das Bleyglas läſst ſich auch durch ſeine gelbe Farbe leicht vom Spieſsglanzglaſe unterſcheiden, doch iſt dieſs Unterſcheidungszeichen nicht ganz zuverläſſig. *)

Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 3ter Theil. §. 3326—3337.

*) Iſt das Spieſsglanzglas mit Bleyglas verfälſcht, ſo löſet Salpeterſäure das Bleyoxyd leicht daraus auf, und die Auflöſung wird durch Schwefelſäure zu ſchwefelſaurem Bley gefället. *H.*

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils, 2ter Band, §. 326.

Grundrifs der allgem. Experimentalchemie von D. S. F. Hermbstädt, 3ter Theil. etc.

Deffen Grundrifs der theoret. und experimentellen Pharmacie, 3ter Theil. 1808.

## 84) *Stibium purum*, *Regulus Antimonii.* (Spiefsglanzmetall, Spiefsglanzkönig.)

Die Vorfchrift der neuen preufs. Pharmacopoe gibt zur Bereitung eines reinen Spiefsglanzmetalls folgende Vorfchrift.

Sechs Theile reines Eifen, wozu entweder Nägel oder Eifenfeile angewendet werden können, werden in einem geräumigen Tiegel zum Glühen gebracht, hierauf fchüttet man achtzehn Theile rohen Spiefsglanz hinzu; wenn alles gleichförmig flieſst, werden vier Theile völlig trockenen zerriebenen Salpeter in kleinen Portionen eingetragen, fo bald nun die Mifchung in leichten waſſerähnlichen Flufs gekommen ift, wird fie in einen vorher erwärmten, mit etwas Fett ausgeftrichenen, Giefspuckel gegoffen, worin dann das Spiefsglanzmetall wegen feiner Schwere den untern Raum einnimmt, diefes Niederfinken wird durch behutfames Pochen mit einem Hammer an den Giefspuckel befördert. Nach dem Erkalten ſtürzt man den Giefspuckel um, wo fich denn das Spiefsglanzmetall unter der fchwarzen Schlacke findet, von welcher es durch einen Schlag mit dem Hammer abgefondert werden kann. Das erhaltene Spiefsglanzmetall wird nun in einem

eisernen Mörser gepülvert, und mit dem achten Theil seines Gewichts ganz trocknen Salpeter gemengt. Man unterwirft es nun in einem bedeckten Tiegel einer zweyten Schmelzung, und giesst es hierauf in einen Giesspuckel, worauf man es von den oben stehenden Schlacken absondert. Es ist nun als ein vollkommen reines Spiesglanzmetall zu betrachten.

Das Eisen hat eine nähere Verwandtschaft zu dem Schwefel, als das Spiesglanzmetall, wird daher der rohe Spiesglanz mit dem Eisen in Verbindung gebracht, so verbindet sich das Eisen mit dem Schwefel, wodurch geschwefeltes Eisen entsteht, das Spiesglanzmetall aber ausgeschieden wird. Der bey der ersten Schmelzung zugesetzte Salpeter wirkt, indem seine Säure zersetzt wird, auf den Schwefel, und verwandelt diesen in Schwefelsäure, welche mit dem Kali in Verbindung geht, zugleich wird durch diesen Zusatz der Fluss befördert. Das hierbey erhaltene Spiesglanzmetall enthält zuweilen noch etwas Eisen, weshalb es sonst eisenhaltiger Spiesglanzkönig (*Regulus antimonii martialis*) genannt wurde, um es ganz rein zu erhalten, dient die zweyte Schmelzung mit dem achten Theil Salpeter, der Sauerstoff desselben verkalkt das Eisen, welches nun in die Schlacke geht, zugleich aber wird auch der geringe Antheil Schwefel, welchen das Metall vielleicht noch enthielt, hierdurch weggeschafft.

Eine andere Methode, das Metall aus dem Spiesglanz abzusondern, ist folgende. Vier Theile

vorher gepülverter Spiefsglanz werden mit drey Theilen rohem Weinſtein, und anderthalb Theilen trocknem Salpeter genau gemengt. Man macht einen Schmelztiegel zwiſchen Kohlen glühend, und trägt das Gemenge in kleinen Portionen ein, wobey ein mäfsiges Verpuffen Statt findet; wenn alles eingetragen iſt, bringt man die Maſſe zum dünnen Fluſs, und gieſst ſie nun in einen erwärmten, vorher mit Fett ausgeſtrichenen, Schmelztiegel aus, befördert das Abſetzen des metalliſchen Theils durch Pochen an die äufsere Seite des Gieſspuckels, und ſtürzt dieſen nach dem Erkalten um, das Spiefsglanzmetall wird nun mit dem Hammer von den obern Schlakken befreyt, welche eine wahre Spiefsglanzleber ſind. Das ſo erhaltene Metall führt den Namen einfacher oder gemeiner Spiefsglanzkönig (*Regulus antimonii ſimplex ſeu vulgaris*). Man erhält durch dieſen Prozefs nicht alles vorher im Spiefsglanz enthaltene Metall, ſondern dieſes wird immer nur ungefähr den vierten Theil des angewendeten Spiefsglanzes betragen, obgleich daſſelbe in einem Verhältniſs wie 2 zu 1 mit dem Schwefel im rohen Spiefsglanz vorhanden iſt.

Bey dieſer Arbeit verbindet ſich der in der Säure des Salpeters vorhandene Sauerſtoff mit dem Kohlenſtoff der Weinſteinſäure, es entſteht Kohlenſäure, und das Kali aus dem Salpeter und aus dem Weinſtein wird frey, und verbindet ſich mit dem Schwefel des Spiefsglanzes; es entſteht hieraus geſchwefeltes Kali (57.), welches einen groſsen Theil des Spiefsglanzmetalls in ſich aufnimmt, und

nun eine Spiefsglanzleber (82.) conſtituirt. Es würde alles Metall von der Schwefelleber aufgelöſt werden, wenn letztere in hinlänglicher Menge vorhanden wäre, da dieſs aber nicht der Fall iſt, ſo bleibt ein groſser Theil des Metalls unverändert, und findet ſich daher unter der Schlacke. Man wende aber dieſe Methode zur Gewinnung des Spiefsglanzmetalls, welches hier in ſo geringer Menge erhalten wird, nicht an, wenn man nicht zugleich die Schlakken benutzen will, welche zur Bereitung der Spiefsglanzſeife (74.) und des mineraliſchen Kermes (87.) verwendet werden können.

Hermbſtädt empfiehlt eine ſehr einfache und bequeme Methode, das Spiefsglanzmetall zu erhalten, welche darin beſteht, daſs man gleiche Theile Spiefsglanzſaffran (*Stibium oxydulatum fuscum* 82.) und ſchwarze Seife zuſammen knetet, und das Gemenge in einen Tiegel flieſsen läſst. Der Spiefsglanzſaffran iſt unvollkommenes Spiefsglanzoxyd, mit etwas Schwefel verbunden. Das in der Seife vorhandene Alkali nimmt den Schwefel in ſich auf, der Kohlen- und Waſſerſtoff des Fettes aber entzieht dem Spiefsglanzoxyd den Sauerſtoff und verwandelt hierdurch das erſtere in Spiefsglanzmetall.

Wenn das Spiefsglanzmetall ganz rein iſt, ſo bildet ſich, wenn es nach dem Schmelzen langſam erkaltet, auf der Oberfläche deſſelben ein Stern, und deſshalb gab man ihm ſonſt den ganz überflüſſigen Namen geſtirnter Spiefsglanzkönig (*Regulus antimonii ſtellatus*).

Das reine Spiefsglanzmetall hat eine zinnweifse Farbe, und einen kryftallinifchen Bruch, welcher an der Luft wenig Veränderung leidet. Sein fpec. Gewicht gegen das Waffer verhält fich wie 6860 zu 1000. Es ift fehr fpröde, und läfst fich unter dem Hammer zu Pulver reiben, feine Härte ift beträchtlich. Es befitzt weder Gefchmack noch Geruch. Im Feuer fchmilzt es bey einer Temperatur von ungefähr 800° Fahrenheit, gefchieht diefes Schmelzen beym Zutritt der Luft, fo verwandelt es fich in einen weifsen Rauch, welcher fich an kalte Körper in Geftalt glänzender filberfarbener Nadeln anfetzt, die unter dem Namen *flores antimonii argentini*, filberfarbene Spiefsglanzblumen, oder auch *Nix antimonii*, Spiefsglanzfchnee, bekannt find, fie beftehen aus Spiefsglanzmetall und Sauerftoff, welchen es aus der Luft in fich genommen hat, und haben fehr emetifche Kräfte.

Um zu verfuchen, ob das Spiefsglanzmetall völlig eifenfrey fey, darf man nur einen Theil deffelben mit 2 Theilen Salpeter verpuffen, wodurch es in einen vollkommenen Kalk (81.) mit weifser Farbe verwandelt wird, hat diefer aber eine gelbe Farbe, fo war Eifen mit dem Metall gemifcht.

Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 3ter Theil, §. 3290—3294. §. 3346. u. 3396.

Pharmacologie von eben demfelben, 2ten Theils 2ter Band, S. 323

Hermbftädt im Berl. Jahrb. der Pharmacie, 1798. S. 118.

Deffen Grundrifs der theoret. und experimentellen Pharmacie. 3ter Theil. 1808.

85) *Sulphur praecipitatum. Lac ſulphuris. Magiſterium Sulphuris.* (Gefällter Schwefel. Schwefelmilch. Schwefelmagiſterium.)

Man bringe eine beliebige Quantität Aetzlauge (56.) in einem eiſernen Keſſel zum Kochen, und ſetze nun ſo viel reinen Schwefel hinzu, bis ein Theil deſſelben nach halbſtündigem Kochen unaufgelöſt zurück bleibt. Man filtrire hierauf die Lauge, und verdünne ſie noch mit 3 Theilen Waſſer, worauf man ihr in einem Präcipitirtopfe, welchen ſie etwa bis $\frac{2}{3}$ oder $\frac{3}{4}$ anfüllt, ſo viel verdünnte Schwefelſäure in kleinen Portionen zuſetzt, als noch ein weiſser Niederſchlag entſteht. Es entwickelt ſich dabey ſehr viel Schwefelwaſſerſtoffgas, vor deſſen Einathmen man ſich zu hüten hat, weil man, wenn die Präcipitation mit groſser Quantität, und beſonders an Orten, wo kein Luftzug iſt, geſchieht, ſehr leicht darin erſticken kann. Man muſs daher dieſs Geſchäft jederzeit im ſtarken Luftzug, und noch beſſer im Freyen verrichten, und wenn man den ſehr unangenehmen Geruch vermeiden will, ſo kann man von Zeit zu Zeit in die Nähe des Topfs ein brennendes Licht bringen, wodurch das Schwefelwaſſerſtoffgas entzündet und mit ihm zugleich der Geruch vernichtet wird. Dieſe Entzündung iſt nicht mit Gefahr verbunden, wenn ſonſt nicht ſehr leicht feuerfangende Sachen in der Nähe liegen. Man gieſst die überſtehende Flüſſigkeit von dem Bodenſatze ab, bringt dieſen auf ein Filtrum, und ſüſst ihn ſo lange mit Waſſer aus, bis dieſes ohne ſalzich-

ten Geſchmack abläuft, worauf man ihn bey gelinder Wärme, oder, um ihn recht locker zu erhalten, am beſten im Luftzuge, trocknen läſst. Er ſtellt jetzt die bezweckte Schwefelmilchleber dar.

Wenn man gewöhnliche, durchs Schmelzen bereitete, Schwefelleber (57.) im Waſſer auflöſt, die Auflöſung einige Tage ruhig ſtehen läſst, ſie hierauf filtrirt, und auf die bereits beſchriebene Art mit Schwefelſäure die Schwefelmilch niederſchlägt, ſo erhält man ſie ebenfalls von ziemlicher Güte, doch iſt das wenigſtens drey Tage lange ruhige ſtehen laſſen der Auflöſung nothwendig, es bildet ſich da faſt jederzeit ein ſchmutziger Niederſchlag, welcher durchs Filtrum abgeſondert werden muſs, und nur jetzt erſt liefert die Auflöſung bey der Präcipitation einen reinen Niederſchlag.

Hermbſtädts Methode, eine ſehr wohlfeile Schwefelmilch zu bereiten, hat vor allen andern in ſo fern ſehr viel Vorzug, daſs man eine vollkommen reine von aller ſchädlichen Beymiſchung freye Schwefelmilch erhält, welches bey den beiden zuerſt angeführten Methoden, wegen der nicht ſeltenen Verunreinigung des Schwefels, wovon nachher mehr geſagt werden ſoll, nicht immer der Fall iſt. Man mengt 16 Theile trockenes geſtoſsenes ſchwefelſaures Kali (*tartarus vitriolatus*) oder auch ſchwefelſaures Natrum (Glauberſalz) mit 3 Theilen Kohlenpulver, und bringt das Gemenge bey ſtarkem Feuer in gleichförmigen Fluſs; man gieſet die zerſchmolzene Maſſe aus, und löſt ſie in 12 bis 16 Theilen Waſſer auf. Das ſchwefelſaure

Neu-

Neutralſalz, iſt nun in geſchwefeltes Alkali verwandelt, welches jedoch noch einen Antheil Kohlenſtoff aufgelöſt enthält, und daher rührt auch die grüne Farbe der Auflöſung. Läſst man dieſe aber einige Tage in einem Keller ſtehen, ſo ſcheidet ſich der Kohlenſtoff in ſchwarzgrünlichen Flecken aus, und die Flüſſigkeit bekommt eine reine gelbrothe Farbe, man filtrirt ſie hierauf, und ſchlägt die Schwefelmilch auf die beſchriebene Art daraus nieder, ſie wird ebenfalls vollkommen ausgeſüſst und getrocknet. *)

Man betrachtet gewöhnlich die Schwefelmilch bloſs als einen ſehr fein zertheilten Schwefel, der weiter keine Veränderung erlitten hat, gleichwohl zeigt ſie von demſelben verſchiedene Eigenſchaften, denn ihre weiſse Farbe abgerechnet, zeigt ſie auch, mit Säuren zuſammen gerieben, einen auffallenden Geruch nach Schwefelwaſſerſtoffgas, und man kann ſie daher als einen mit Schwefelwaſſerſtoff verbundenen Schwefel betrachten. Die Aetiologie der Operation iſt bey allen dreyen verſchiedenen Metho-

*) Seit dem ich die Zubereitung des ſo genannten Lac ſulphuris aus ſchwefelſaurem Kali und Kohle bekannt gemacht habe, hat dieſe Verfahrungsart ſo manchem nicht gelingen wollen: und der verdienſtvolle Büchholz hat daher vorgeſchlagen, der geſchmolzenen Maſſe nach dem Auslaugen noch Schwefel zuzuſetzen. Indeſſen muſs ich bemerken, daſs es bey dieſer Operation ſehr auf die Zeit des Schmelzens ankommt. Wird dieſes nicht lange genug fortgeſetzt, ſo iſt nicht genug Schwefel erzeugt. Setzt man es zu lange fort, ſo wird zu viel Schwefel verflüchtiget, und beides gewährt alsdann einen ſchlechten Erfolg. *H*

den dieſelbe, nur daſs das geſchwefelte Kali auf verſchiedenen Wegen erhalten wird. Das geſchwefelte Kali beſteht, wie am gehörigen Orte ausführlich gezeigt worden iſt, aus Alkali mit Schwefelwaſſerſtoffgas und Schwefel verbunden. Der Schwefelwaſſerſtoff hält den Schwefel mit dem Alkali vereinigt, wird eine Säure zugeſetzt, ſo verbindet ſich dieſe mit dem Alkali, der Schwefelwaſſerſtoff wird ausgeſchieden, und entweicht zum Theil in Gasform. Der Schwefel, welcher hierdurch ebenfalls auſser Verbindung geſetzt worden iſt, fällt nieder, nimmt aber zugleich noch einen Theil Schwefelwaſſerſtoff in ſich, wodurch er nun in den Zuſtand der Schwefelmilch verſetzt wird. Die überſtehende Flüſſigkeit zeigt einen unangenehmen Geruch, ſie hält nämlich noch etwas Schwefelwaſſerſtoff aufgelöſt, dieſer entweicht nach einiger Zeit, und ſie enthält nun bloſs noch das mit der Säure verbundene Alkali, welches, wenn man zur Präcipitation die Schwefelſäure angewendet hat, entweder ſchwefelſaures Kali oder Natrum iſt, dampft man dieſes bis zur Trockne ein, ſo kann man das Salz zur künftigen Bereitung der Schwefelmilch nach der dritten Methode aufbewahren.

Obgleich die Bereitung der Schwefelmilch ſehr leicht und mit wenig Umſtänden verknüpft iſt, ſo kaufen doch viele Apotheker, dieſes Präparat noch von den Laboranten, und hier iſt ſie vielen Verfälſchungen ausgeſetzt. Da dieſe Leute beſonders auf das gute Anſehen ihrer Waare Rückſicht nehmen, ſo ſuchen ſie die Schwefelmilch dadurch recht weiſs

zu erhalten, dafs fie zur Präcipitation nicht Schwefelfäure, fondern Alaun, anwenden, es fällt aber hier mit dem Schwefel zugleich Thonerde nieder, welche noch das Gewicht vermehrt. Diefen Betrug entdeckt man fehr leicht, wenn man die Schwefelmilch in einem kleinen Schmelztiegel dem Glühefeuer ausfetzt; ift fie rein, fo wird fich aller Schwefel verflüchtigen, im Gegentheil aber bleibt ein erdichter Rückftand, welcher Thonerde ift, eben diefs findet bey der Verfälfchung mit Aufterfchalen Statt, wobey gefchwefelte Kalkerde im Tiegel zurück bleibt. Beygemifchter Puder oder Stärke entdeckt fich durch eben diefes Mittel, und in diefem Fall bleibt ein kohlichter Rückftand.

Der Schwefel, wie wir ihn von den Hüttenwerken erhalten, ift nach Herrn Weftrumbs *) Verfuchen nicht rein, fondern enthält, aufser andern weniger fchädlichen Metallen, zuweilen etwas Arfenik. Er bekommt zwar durch diefen Gehalt eine hochgelbe Farbe, jedoch ift diefe nicht entfcheidend, denn wenn der Arfenik nur in geringer Menge vorhanden ift, fo verändert er die Farbe des Schwefels faft gar nicht, und diefs ift gewöhnlich der Fall. Man mufs daher chemifche Mittel zu Hülfe nehmen, um diefen fchädlichen Gehalt zu entdecken, und Herr Weftrumb gibt folgende Prüfungsmethode an. Man überfchütte 500 Gran Schwefel mit 600 Gran Salpeterfäure, und 400 Gran Salzfäure, welche man vorher mit 900 Gran Waffer

*) Handbuch der Apothekerkunft von J. F. Weftrumb, §. 658.

verdünnt hat. Man koche nun die Miſchung eine Zeit lang, filtrire ſie, und dampfe dieſelbe bis zu 120 Granen ab, hierauf verdünne man ſie mit 800 Gran deſtillirtem Waſſer und 400 Gran Weingeiſt, und lege eine glänzende Zinkſtange hinein. Iſt wirklich Arſenik vorhanden, ſo legt ſich dieſer in Geſtalt kleiner ſchwarzer Blättchen an die Zinkſtange an, und nachdem dieſelbe einige Zeit in der Auflöſung geſtanden hat, ſpült man die Arſenikblättchen mit Waſſer ab, trocknet ſie und wiegt ſie. Auf glühende Kohlen gebracht, verbreiten ſie Arſenikgeruch. Herr Doctor Richter *) gibt eine andere Prüfungsmethode an. Man verpufft den Schwefel mit 4 bis 5 Theilen Salpeter, löſt den Rückſtand im deſtillirten Waſſer auf, und gieſst zu der filtrirten Flüſſigkeit eine Auflöſung des ſchwefelſauren Silbers (11. Anm.); iſt Arſenik vorhanden, ſo entſteht ein rothbrauner Niederſchlag, welcher arſenikſaures Silber iſt. Aller Schwefel, welcher zum mediziniſchen Gebrauch verwendet wird, ſollte dieſen Prüfungen unterworfen werden. Um die Reinheit der Schwefelmilch zu erfahren, ſind dieſe Verſuche ebenfalls anzuwenden.

Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 2ter Theil, §. 586 u. 587.

Apothekerlexicon von D. S. Hahnemann, 2ten Theils 2te Abtheil. S. 187.

Verbeſſerungen pharm. chemiſcher Operationen von J. F. A. Göttling, S. 255.

Syſtem. Grundriſs der allg. Experimentalchemie von D. S. F. Hermbſtädt, 2te Auflage, Iſter Band. S. 344. etc.

*) Berliner Jahrbuch der Pharmacie 1799, S. 119.

Grundrifs der theoret. und experimentellen Pharmacie, von Hermbstädt, Berlin, 1803.

86) *Sulphur ſtibiatum aurantiacum, Sulphur antimonii auratum.* (Orangefarbener Spiefsglanzſchwefel, Goldſchwefel des Spiefsglanzes.)

Die Vorſchriften zu der Bereitung ſind ſehr verſchieden, die neue preufs. Pharmacopoe gibt folgende.

Man menge gleiche Theile reinen, ſehr fein gepülverten und geſchlämmten, Spiefsglanz und reinen Schwefel, und koche dieſs Gemenge in einer hinlänglichen Menge Aetzlauge (56.), in einem eiſernen Keſſel, unter beſtändigem Umrühren, ſo lange, bis eine vollſtändige Auflöſung erfolgt, das während des Kochens verdampfende Waſſer wird immer wieder erſetzt. Nach beendigter Arbeit wird die Auflöſung mit mehrerem Waſſer verdünnt, und durch Leinwand, worauf Löſchpapier ausgebreitet iſt, filtrirt. Nach dem Erkalten ſetzt man der Flüſſigkeit in kleinen Portionen verdünnte Schwefelſäure hinzu, es entſteht ein orangefarbener Niederſchlag, und zugleich entwickelt ſich eine groſse Menge Schwefelwaſſerſtoffgas. Man muſs deſshalb, beſonders da dieſe Arbeit gewöhnlich mit groſsen Quantitäten vorgenommen wird, die ſchon bey der Präcipitation der Schwefelmilch (85.) empfohlene Vorſicht brauchen, um nicht von dem Gas erſtickt zu werden. Man fährt mit Zuſatz der Säu-

re so lange fort, bis eine kleine Portion abfiltrirte Flüssigkeit durch Säure nicht mehr roth getrübt wird. Wenn sich nach einer vier- und zwanzigstündigen Ruhe der Niederschlag gesetzt hat, so giesst man das überstehende Wasser ab, und süsst den Niederschlag wiederholt mit kaltem Wasser aus, bis dieses geschmacklos abläuft; kochendes Wasser darf zur Ausüsung nicht genommen werden, weil hierdurch der Niederschlag nicht locker, sondern körnig, wird; man bringt den Bodensatz auf ein Filtrum und überlässt ihn an einem mässig warmen schattigen Orte dem völligen Austrocknen.

Es bildet sich, beym Kochen des Spiessglanzes und des Schwefels mit ätzendem Alkali, geschwefeltes Alkali (57.) indem sich so wohl der freye Schwefel als der im Spiessglanz enthaltene mit dem Alkali verbindet. Diese Verbindung ist fähig, das Spiessglanzmetall aufzulösen, und es entsteht nun eine Spiessglanzschwefelleber (82.), diese enthält aber das Spiessglanzmetall im unvollkommen oxydirten Zustande, da nun dasselbe vorher im Spiessglanze im metallischen Zustande vorhanden war, so musste es während des Kochens oxydirt worden seyn, und dies geschah durch das Wasser, welches seinen Sauerstoff an dasselbe absetzt, dagegen wurde der Wasserstoff frey, und verband sich mit einem Theil Schwefel zu Schwefelwasserstoff. Die Theorie über die Bildung des geschwefelten Alkali's ist bereits am gehörigen Orte (28.) gegeben worden, und wir wissen nun, dass es aus Alkali, Schwefel, und Schwefelwasserstoff besteht, wozu nun hier

noch der unvollkommene Spiefsglanzoxyd kommt. Beym Zufatze einer Säure verbindet fich diefe mit dem Alkali, der Schwefelwafferftoff, der Schwefel und das Spiefsglanzoxyd werden ausgefchieden, und gehen nun für fich eine Verbindung ein, die wir Goldfchwefel nennen, doch geht nicht aller Schwefelwafferftoff in diefe Verbindung, fondern ein grofser Theil entweicht als Gas. Ehemals hielt man den Goldfchwefel blofs für eine Verbindung des unvollkommenen Spiefsglanzoxyds mit Schwefel; aber fchon Bergmanns Verfuche *) beweifen, dafs der Schwefelwafferftoff an diefer Verbindung Antheil habe, durch die fchönen Verfuche Bertholets **), über den Schwefelwafferftoff, ift aber die Gegenwart deffelben in dem Goldfchwefel und mineralifchen Kermes (87.) ganz beftimmt dargethan. Dafs das Spiefsglanzmetall im unvollkommen oxydirten Zuftande in dem Goldfchwefel vorhanden ift, diefs beweift die Zerfetzbarkeit des letztern durch Salzfäure, diefe löft das unvollkommene Spiefsglanzoxyd auf. Der vorhandene Schwefelwafferftoff entweicht gröfsten Theils in Gasgeftalt, und nur ein kleiner Theil deffelben bleibt mit dem ausgefchiedenen Schwefel verbunden; hierbey verfchwindet nach und nach die rothe Farbe gänzlich, das Spiefsglanzmetall ift in der Salzfäure nicht auflösbar, das vollkommene Oxyd deffelben auch nur fehr wenig, das unvollkommene hingegen löft fich fehr leicht

*) Bergmann opufc. phyf. chem. Vol. III. S. 172. ff. 181.

**) Allgemeines Journal der Chemie, 1ften Bandes 4tes Heft, S. 367.

auf, es müfste alfo dieſes letztere vorhanden ſeyn, wenn die Säure eine Zerlegung bewirken ſollte.

Die älteſte Methode, den Goldſchwefel zu bereiten, beſtand darin, daſs man die Schlacken, welche bey der Bereitung des gemeinen Spieſsglanzkönigs (84.) durch die Verpuffung des Spieſsglanzes mit Salpeter und Weinſtein erhalten werden, im Waſſer auflöſte, und dieſer Auflöſung etwas Schwefelſäure zuſetzte; es fiel ein dunkler Niederſchlag, von welchem die Flüſſigkeit abfiltrirt wurde; man ſetzte nun ſo lange Schwefelſäure hinzu, bis die dunkle Farbe des Niederſchlags in Orangegelb überging, die Flüſſigkeit wurde wieder abfiltrirt, und nun ſetzte man ſo lange Säure zu, bis kein Niederſchlag mehr erfolgte, dieſer führte nun den Namen Goldſchwefel der dritten Präcipitation (*Sulphur auratum antimonii tertiae praecipitationis*). Da in den hier gebrauchten Schlacken, die eine wahre Spieſsglanzleber ſind, bloſs der vorher mit dem Spieſsglanze verbundene Schwefel vorhanden iſt, ſo ergibt ſich ſchon aus der zuerſt beſchriebenen Bereitungsart, daſs hier das Verhältniſs des Schwefels zu geringe ſeyn muſs. Bey dem erſten Zuſatze der Säure wird bloſs ein Theil des Schwefelwaſſerſtoffs und des unvollkommenen Spieſsglanzoxyds frey, ohne daſs dabey Schwefel abgeſchieden wird. Der erſte Niederſchlag iſt alſo bloſs ſchwefelwaſſerſtofftes Spieſsglanzoxyd; ſo auch der zweyte, welcher nur wenig Schwefel enthält. Nur dann, wenn der letzte Antheil des Kali's mit Säure geſättigt wird, welches

noch Schwefelwaſſerſtoff, Spieſsglanzoxyd, und Schwefel aufgelöſt enthält, ſcheiden ſich dieſe drey letzten Stoffe in einem Verhältniſs aus, welches den Goldſchwefel konſtituirt. Dieſe Bereitungsart iſt nicht nur koſtſpielig, ſondern auch unſicher, weil nie ein genaues beſtimmtes Verhältniſs dieſer Stoffe beobachtet werden kann, da man ſich bey der Präcipitation blofs nach der Farbe richtet. Da ſich nun die erſt erhaltenen gar nicht brauchbaren Niederſchläge von dem Goldſchwefel blofs durch die geringe Menge des in ihnen vorhandenen Schwefels unterſcheiden, ſo verbeſſerte man dieſe Methode in ſo fern, als man der Spieſsglanzleber eine gröſsere Menge Schwefel zuſetzte, und Herr Wiegleb hat hierzu folgende Vorſchrift gegeben.

Man vermengt zwey Theile rohen Spieſsglanz, einen Theil reinen Schwefel, und ſechs Theile gereinigte Pottaſche, hierauf bringt man die Maſſe in einem bedeckten Tiegel in vollkommenen Fluſs, gieſst ſie aus, zerſtöſst ſie nach dem Erkalten, und löſt ſie in kochendem Waſſer auf. Die Flüſſigkeit wird durch Löſchpapier filtrirt, und hierauf ſchlägt man den Goldſchwefel auf die zuerſt beſchriebene Art mit Schwefelſäure nieder. Man erhält nun gleich im Anfange einen rothen Goldſchwefel, und die Urſache hiervon iſt der in gröſserer Menge vorhandene Schwefel.

So ſehr nun auch dieſe Methode der ältern vorzuziehen iſt, ſo liefert ſie doch nicht immer ein

gleichförmiges Präparat, weil während des Zuſammenſchmelzens eine gröſsere oder geringere Quantität des Schwefels verbrennen kann, wodurch das Verhältniſs deſſelben abgeändert werden muſs. Wir verdanken aber Herrn Prof. Göttling eine Vorſchrift zur Bereitung des Goldſchwefels, welche allen andern vorzuziehen iſt, da nach ihr ein immer gleichförmiges Präparat erhalten werden muſs, es iſt eigentlich diejenige, welche in der neuen preuſs. Pharmacopoe aufgenommen iſt, und welche ich zuerſt angeführt habe, nur gibt Herr Profeſſor Göttling das Verhältniſs des Schwefels zum Spieſsglanze gröſser an. Nach ihm ſollen drey Theile Schwefel und zwey Theile fein gepülverter Spieſsglanz mit einer hinlänglichen Menge Aetzlauge gekocht, und der Goldſchwefel aus der filtrirten Flüſſigkeit wie gewöhnlich durch Schwefelſäure gefällt werden. Man ſieht leicht ein, daſs der auf dieſe Art erhaltene Goldſchwefel ſich von dem nach der Vorſchrift der neuen preuſs. Pharmacopoe bereiteten durch einen gröſsern Schwefelgehalt unterſcheiden muſs. Durch die ſchon erwähnte Zerſetzung des Goldſchwefels durch Salzſäure läſst ſich das Verhältniſs ſeiner Beſtandtheile beſtimmen. Der Göttlingſche hinterläſst nach einer Angabe in Grens Pharmacologie 0,33 Schwefel, und aus der erhaltenen ſalzſauren Spieſsglanzauflöſung kann man durch hinein gelegtes Eiſen 0,47 Spieſsglanzmetall abſcheiden, welches 0,53 bis 0,54 unvollkommenen Spieſsglanzoxyd gleich iſt, der Verluſt zwiſchen beiden 0,13 und 0,14 iſt auf

den, während der Auflöfung in Gasform entwichenen, Schwefelwaſſerſtoff zu rechnen. Hieraus ergibt ſich, daſs das von dem berühmten Bergmann angegebene Verhältniſs, von 0,75 Schwefel, und 0,25 Spieſsglanzkalk, nicht richtig iſt.

Ein gut bereiteter Spieſsglanzſchwefel muſs eine feurige Orangefarbe haben, und weder Geruch noch einen ſalzigen Geſchmack zeigen, weil er ſonſt nicht vollſtändig ausgelaugt iſt; übrigens muſs er ſehr leicht und locker ſeyn. Betrug kann nicht damit vorfallen, weil ſich ihn jeder Apotheker ſelbſt bereiten muſs. Da aber der Schwefel, wie bey der Bereitung der Schwefelmilch (85.) gezeigt wurde, oft arſenikhaltig iſt, ſo muſs er vorher auf die daſelbſt beſchriebene Art unterſucht werden, ehe er zur Bereitung des Spieſsglanzſchwefels verwendet wird. Der von den Laboranten gekaufte iſt mancherley Verfälſchungen unterworfen, welche ſich aber ſehr leicht entdecken laſſen, wenn man den Spieſsglanzſchwefel in einem Tiegel erhitzt; iſt er rein, ſo verflüchtigt er ſich vollkommen, im entgegen geſetzten Falle aber bleiben die ihm beygemiſchten Stoffe zurück.

Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 3ter Theil. §. 3347—3351.

Pharmacologie von eben demſelben, 2ten Theil 2ter Band. S. 347.

Verbeſſerungen pharm. chemiſcher Operationen von J. F. A. Göttling, 1789. S. 46.

Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbſtädt, Berlin, 1808.

87) *Sulphur ſtibiatum rubrum. Kermes ſeu Chermes minerale. Pulvis Carthuſianorum.* (Braunrother Spieſsglanzſchwefel. Mineraliſcher Kermes. Karthäuſerpulver.)

Nach der Vorſchrift der neuen preuſs. Pharmacopoe werden zwey Theile gepülverter roher Spieſsglanz mit einem Theile trockenen kohlenſauren Natrum gemengt, und in einem bedeckten Tiegel zuſammen geſchmolzen. Die gleichförmig flieſsende Maſſe wird ausgegoſſen, und nach dem Erkalten gepülvert. Man kocht ſie hierauf mit 6 bis 8 Theilen Waſſer, unter beſtändigem Umrühren in einem eiſernen Keſſel, eine Viertel-Stunde lang. Die Lauge wird nun, wenn ſie noch kochend heifs iſt, durch Löſchpapier, welches über Leinwand ausgebreitet iſt, filtrirt, ſie darf vor dem Filtriren ſchlechterdings nicht erkalten, und man thut am beſten, dieſelbe, während ſie kocht, auf das Filtrum zu ſchöpfen, ſo daſs die letzte Quantität eben noch ſo kochend heifs iſt, als die erſte. Beym Erkalten der Lauge ſcheidet ſich nun eine Quantität Kermes mit braunrother Farbe aus; man ſcheidet dieſen durch ein Filtrum ab, und gieſst die abgelaufene Flüſſigkeit auf den im Keſſel zurück gebliebenen unaufgelöſten Rückſtand, ſchüttet noch mehr Waſſer hinzu, und kocht es von neuem eine Zeit lang, worauf es wie vorher filtrirt wird. Es fällt eine neue Quantität Kermes nieder, und die überſtehende Flüſſigkeit kann noch einige Male auf den unaufgelöſten Rückſtand geſchüttet und wie vor-

her behandelt werden, wobey man jederzeit noch eine Partie Kermes erhält. Alle erhaltenen Niederschläge werden nun zusammen gebracht, und so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis dieses geschmacklos abläuft, und an einem schattigen mäfsig warmen Orte getrocknet.

Der Kermes ist blofs durch ein verschiedenes Verhältnifs seiner Bestandtheile von dem Spiefsglanzschwefel (86.) verschieden. Letzterer enthält mehr Schwefel und weniger Schwefelwafserstoff als der Kermes. Das Natrum nimmt während des Schmelzens den Schwefel des Spiefsglanzes in sich auf, die Verbindung des Schwefels mit einem Alkali (57.) kann aber nur durch die Gegenwart des Schwefelwafserstoffs bewirkt werden. Dieser letztere wurde hier erst während des Schmelzens durch die Zersetzung des dem Spiefsglanze und dem Natrum anhängenden Wassers erzeugt; dieses setzte seinen Sauerstoff an das im Spiefsglanze vorhandene Metall ab, wodurch dieses unvollkommen oxydirt wurde. Der aus dem Wasser frey gewordene Wafserstoff verbindet sich nun mit einem Theil Schwefel, und es entsteht Schwefelwafserstoff, welcher die Vereinigung des übrigen Schwefels mit dem Alkali bewirkt. Das entstandene geschwefelte Alkali löst nun den unvollkommenen Spiefsglanzoxyd auf, und es entsteht Spiefsglanzschwefelleber; doch ist zu viel Spiefsglanzkalk vorhanden, als dafs derselbe alle von der geringen Menge des geschwefelten Alkali's aufgelöst werden könnte; es bleibt daher beym Auskochen mit Wasser noch ein beträchtlicher

Theil deſſelben mit noch wenigem Schwefel verbunden zurück, das aufgelöſte geſchwefelte Alkali kann in der Kochhitze eine gröſsere Menge Spieſsglanzoxyd aufgelöſt erhalten, als in der Kälte; es ſcheidet ſich daher beym Erkalten eine gewiſſe Quantität des Spieſsglanzoxyds aus, jedoch entzieht derſelbe zugleich dem Alkali eine beträchtliche Quantität Schwefelwaſſerſtoff, und etwas Schwefel, und erſcheint nun in dem Zuſtande des mineraliſchen Kermes. Das in der Flüſſigkeit vorhandene und durchs Erkalten von einem Theile des geſchwefelten Spieſsglanzoxyds befreyte geſchwefelte Alkali iſt nun vermögend, durch das Kochen mit dem Rückſtande eine neue Quantität davon aufzulöſen, welchen es beym Erkalten ebenfalls wieder als Kermes fallen läſst, und ſo kann die Arbeit noch oft wiederholt werden. Es ſcheint, daſs der Schwefelwaſſerſtoff eine gröſsere Verwandtſchaft zum Spieſsglanzoxyd habe, als der Schwefel ſelbſt, weil im Kermes nur ſehr wenig Schwefel vorhanden iſt, dagegen bleibt derſelbe in der erkalteten Flüſſigkeit in ſo beträchtlicher Menge vorhanden, daſs man durch Säuren einen guten Spieſsglanzſchwefel daraus niederſchlagen kann. Das Spieſsglanzoxyd nimmt alſo beym freywilligen Niederfallen lieber den Schwefelwaſſerſtoff, als den Schwefel ſelbſt, in ſich. Daſs der Kermes unvollkommenen Spieſsglanzoxyd eben ſo wie der Spieſsglanzſchwefel enthält, dieſs beweiſet die Zerſetzbarkeit deſſelben durch Salzſäure, welche nun das unvollkommene Oxyd aufzulöſen im Stande iſt. Es entbindet ſich bey dieſer Auflöſung weit

mehr Schwefelwafferftoffgas als bey dem Spiefsglanzfchwefel, zum Beweife, dafs der Kermes mehr davon enthält, und es bleibt nur eine kleine Quantität Schwefel zurück. Unternimmt man diefe Zerlegung auf die fchon beym Spiefsglanzfchwefel angezeigte Art, fo erhält man aus 100 Theilen Kermes ungefähr 0,58 Spiefsglanzmetall, welche 0,67 unvollkommenen Spiefsglanzoxyd gleich zu rechnen find, es bleiben nur 0,03 Schwefel zurück, und der vorhandene Schwefelwafferftoff, welcher während der Auflöfung entweicht, würde alfo ungefähr 0,30 betragen.

Man kann den Kermes auch erhalten, wenn man die bey der Bereitung des gemeinen Spiefsglanzkönigs (84.) erhaltenen Schlacken, welche eine wahre Spiefsglanzfchwefelleber find, mit Waffer auskocht und die Auflöfung filtrirt, wo fich beym Erkalten der Kermes ausfcheidet. Man mufs aber, wenn man die Schlacken zu diefem Behuf beftimmt, die Maffe nicht zu lange fchmelzen laffen, weil fonft der gröfste Theil des Schwefels verbrennt, und man erhält dann keinen braunrothen, fondern einen gelbbraunen Niederfchlag, welcher faft blofs unvollkommenes Spiefsglanzoxyd, mit wenig Schwefelwafferftoff, und noch weniger Schwefel verbunden ift, der von dem Kermes fehr verfchieden ift, und fich mehr dem Spiefsglanzfaffran (82.) nähert.

Man bereitet den Kermes auch auf naffem Wege, indem man einen Theil fein gepülverten rohen

Spiefsglanz mit vier Theilen kohlenfaurem Kali (55.) in einem eifernen Keffel mit fechzehn Theilen Waffer unter beftändigem Umrühren einige Stunden lang kocht, und hierauf die Auflöfung filtrirt, wo fich dann nach dem Erkalten eine Quantität Kermes ausfcheidet; man erhält auf diefem Wege zwar weniger Kermes, aber jederzeit von fehr fchöner Farbe. Es bleibt ein beträchtlicher Theil Spiefsglanz unaufgelöft, und man kann daher die von dem Kermes abgegoffene Flüffigkeit von neuem zum Auskochen deffelben anwenden, und diefs fo oft wiederholen, bis endlich kein beträchtlicher Rückftand mehr bleibt. Alle durch diefe verfchiedene Auskochungen erhaltenen Niederfchläge werden zufammen gebracht, wie gewöhnlich ausgelaugt und getrocknet. Es wirkt bey diefer Arbeit blofs derjenige Theil des Kali's, welcher nicht mit Kohlenfäure gefättigt, folglich ätzend ift, und es ift diefe Operation von der Bereitung des Spiefsglanzfchwefels auf naffem Wege nicht verfchieden, nur dafs hier weniger Schwefel vorhanden ift; übrigens ift alles über die Entftehung des Kermes bereits gefagte auch hier anwendbar, fo wie man auch aus der erkalteten Lauge, wenn der Kermes ausgefchieden ift, aus den angeführten Urfachen ebenfalls einen Spiefsglanzfchwefel, obgleich nur in fehr geringer Menge, erhalten kann.

In grofser Menge erhält man den Kermes auf naffem Wege, wenn man ftatt des kohlenfauren Kali's ätzendes Kali (56.) anwendet. Man kocht einen Theil fein gepülverten Spiefsglanz, mit einer

Auf-

Auflöſung von anderthalb bis zwey Theilen ätzenden Kali einige Stunden lang unter beſtändigem Umrühren. Die filtrirte Flüſſigkeit läſst beym Erkalten eine groſse Quantität Kermes fallen. Wenn nicht aller Spieſsglanz aufgelöſt ſeyn ſollte, ſo kann man die von dem erſten Niederſchlage abgegoſſene Flüſſigkeit von neuem darauf ſchütten, und ſie eine Zeit lang kochen, worauf ſie nach dem Filtriren wieder etwas Kermes beym Erkalten fallen läſst. Dieſe Methode iſt von der vorhergehenden nicht verſchieden, denn bey dieſer wirkte auch nur das vorhandene ätzende Kali, das kohlenſaure hingegen bleibt ganz unwirkſam, deſshalb muſs hier natürlich eine gröſsere Menge Kermes erhalten werden, weil hier mehr Auflöſungsmittel für den Spieſsglanz da iſt, als im erſten Falle.

Der berühmte Bergmann hat eine Methode vorgeſchlagen, den Kermes durch das Zuſammenſchmelzen von gleichen Theilen vollkommenen Spieſsglanzoxyd (81.) und reinen Schwefel zu erhalten. Man mengt den fein gepülverten Spieſsglanzoxyd mit dem Schwefel recht innig, und ſchmelzt das Gemenge bey ſehr gelindem Feuer zuſammen. Eigentlich braucht die Maſſe gar nicht in Fluſs zu kommen, ſondern es iſt hinlänglich, wenn ſie bloſs erweicht wird. Der auf dieſe Art erhaltene Kermes iſt aber nach dem feinſten Pulver weder ſo zart, wie der durch Präcipitation erhaltene, noch hat er die gehörige Farbe, denn dieſe fällt mehr ins Braune, als ins Braunrothe. Ueberhaupt zweifle ich, ob man das hier erhaltene

Produkt als wahren Kermes anſehen kann; die Aetiologie iſt folgende. Der Schwefel entzieht dem vollkommenen Spieſsglanzoxyd einen Theil ſeines Sauerſtoffs, wodurch daſſelbe in unvollkommenes Oxyd verwandelt wird; die hierbey entſtandene Schwefelſäure entweicht und der noch vorhandene Schwefel geht mit dem unvollkommenen Spieſsglanzoxyd in Verbindung. Wir wiſſen aber, daſs der Kermes nicht bloſs aus Spieſsglanzoxyd und Schwefel beſteht, ſondern daſs ein Hauptbeſtandtheil deſſelben der Schwefelwaſſerſtoff iſt. Wollte man nun auch annehmen, daſs letzterer durch die Zerſetzung des wenigen, dem Schwefel und dem vollkommenen Spieſsglanzoxyd anhängenden, Waſſers erzeugt worden ſey, ſo kann doch durch dieſes wenige Waſſer unmöglich ſo viel Schwefelwaſſerſtoff entſtehen, daſs derſelbe in 100 Theilen des Produkts 0,30 ausmachte, und noch weniger kann der Schwefel in ſo groſser Menge durch die Bindung des Sauerſtoffs aus dem Metalloxyd und dem Waſſer weggeſchafft werden, daſs derſelbe nur noch 0,03, betragen ſollte; dem zu Folge kann die erhaltene Maſſe gar nicht als Kermes betrachtet, noch weniger aber als ſolcher zum mediziniſchen Gebrauch verwendet werden.

Der Kermes hat ſeinen Namen von der mit den zerriebenen Kermesbeeren übereinſtimmenden Farbe erhalten. Der ſonderbare Name Karthäuſerpulver iſt dadurch entſtanden, daſs die Bereitung dieſes Medicaments von einem Karthäuſermönche, Namens Simon, zu Paris bekannt

gemacht wurde, ob er gleich nicht der Erfinder war.

Die Güte des Kermes zeigt ſich in ſeiner reinen braunrothen Farbe, und völligen Geruchloſigkeit, auch darf er, wenn er gut ausgelaugt iſt, keinen ſalzigen Geſchmack beſitzen, er muſs ſich fein, nicht körnicht oder ſandig, anfühlen laſſen. Er läſst ſich im Feuer vollkommen verflüchtigen, und daran erkennt man ſeine Reinheit, da die verſchiedenen fremdartigen Stoffe, mit welchen er verfälſcht ſeyn könnte, zurück bleiben werden. Uebrigens muſs bey ſeiner Bereitung ſo wohl auf die Reinheit des rohen Spieſsglanzes, als die des Schwefels, geſehen werden. Die Methoden, die Reinheit dieſer Stoffe zu erforſchen, ſind bereits bey dem *ſtibio oxydato albo* (81.) und bey dem *ſulphur praecipitatum* (85.) angeführt worden.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band, S. 352.

Handbuch der Apothekerkunſt von J. F. Weſtrumb, §. 1382—1384.

Hermbſtädts Grundriſs der allgem. Experimentalchemie, 3ter Theil.

Deſſen Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie, 3ter Theil, 1808.

88) *Tartarus ammoniatus. Tartarus ſolubilis ammoniacalis.* (Ammonialweinſtein. Auflöslicher Weinſtein.)

Man löſe eine beliebige Menge gepülverte Weinſteinkryſtalle in einem zinnernen Keſſel mit acht Theilen kochendem Waſſer auf, und ſetze dieſer Auflöſung ſo lange *Liquor ammonii carbonici* (60.) zu, bis das Lakmuſspapier (3.) von der Auflöſung nicht mehr geröthet wird. Es verbindet ſich hierbey die im Weinſtein prädominirende Säure mit dem Ammonium, und die Kohlenſäure des letztern entweicht unter Aufbrauſen. Man laſſe nun die Lauge 24 Stunden an einem kalten Orte ſtehen, wo ſich die im Weinſtein vorhandene weinſteinſaure Kalkerde *) ausſcheidet. Die klare Flüſſigkeit bringt man in einem gläſernen oder porzellanenen Gefäſse ins Sandbad, und läſst ſie, nach der Vorſchrift der neuen preuſs. Pharmacopoe, bis zur Trocknifs abdampfen, die trockene Salzmaſſe wird in gut verwahrten Gläſern aufbewahrt. Einige Vorſchriften verwerfen das Abdampfen bis zur Trockne, und verlangen die Kryſtalliſation der Lauge, wobey aber das Ammonium im Ueberſchuſs vorhanden ſeyn muſs. Die Kryſtalle ſind mehrentheils geſchobene Würfel, doch zuweilen auch vierſeitige Säulen, mit zweyflächiger Zuſpitzung, ſie verwittern an der Luft, und werden mit einem weiſsen Pulver überzogen, dabey entweicht zugleich das im Ueberſchuſs vorhandene Ammonium. Wenn

*) Man ſehe *Kali tartaricum* (56.).

man die erſte Methode deſshalb verwirft, weil während des Abdampfens das vielleicht im kleinen Ueberſchuſs vorhandene Ammonium entweicht, ſo muſs erſt entſchieden werden, ob dieſes in dem Salze vorhanden ſeyn ſoll oder nicht.

Dieſes Salz iſt eine Verbindung der Weinſteinſäure mit zwey verſchiedenen alkaliſchen Stoffen; das Kali liegt nämlich ſchon in dem Weinſtein ſelbſt vorhanden, und das Ammonium iſt mit der überſchüſſigen Säure verbunden. Es hat einen bitterlich kühlenden Geſchmack, iſt ſehr leicht auflöslich im Waſſer, und, was viel Aufmerkſamkeit zu verdienen ſcheint, die Auflöſung deſſelben ſchimmelt leicht. In der Hitze wird das Salz zerſetzt. Das Ammonium verflüchtigt ſich, die Säure des Weinſteins wird zerlegt, und liefert die Produkte, welche wir ſchon bey der Kali-Bereitung (55.) haben kennen lernen, es bleibt bloſs Kali mit Kohle gemengt zurück.

Man begreift in den Apotheken unter dem Namen *Tartarus ſolubilis* noch ein anderes Salz, nämlich das *Kali tartaricum* (58.); eigentlich kommt aber dieſer Name dem hier abgehandelten Salze allein zu, nicht ſelten wird aber erſteres dafür ſubſtituirt, obgleich der Unterſchied zwiſchen beiden Salzen beträchtlich iſt, denn erſteres enthält bloſs Kali mit Weinſteinſäure, dieſes noch Ammonium. Letzteres läſst ſich indeſs ſehr leicht unterſcheiden, wenn es auch nicht kryſtalliſirt iſt. Mit feuerbeſtändigen Alkalien, oder gebrannter Kalk-

erde, zuſammen gerieben, entwickelt ſich das Ammonium und gibt ſich durch den Geruch zu erkennen.

Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 2ter Theil, §. 1015 — 1019.

Handbuch der Apothekerkunſt von J. F. Weſtrumb, §. 810—812.

Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie, von Hermbſtädt. 3ter Theil. 1808.

89) *Tartarus boraxatus. Cremor tartari ſolubilis. Borax tartariſata.* (Boraxweinſtein. Auflöslicher Weinſteinrahm.)

In einem zinnernen Keſſel wird ein Theil Borax (6.) in zehn Theilen Waſſer aufgelöſt. Dieſer Auflöſung ſetzt man drey Theile gepülverte Weinſteinkryſtalle, oder überhaupt ſo viel davon zu, bis ſich nichts mehr auflöſen will. Die filtrirte Auflöſung wird nun in einem gläſernen oder porzellanenen Geſchirre ſo weit abgedampft, bis eine kleine Quantität davon, auf einen kalten Stein oder andere Körper gebracht, bruchbar wird. Man nimmt nun die zähe gummiartige Salzmaſſe mit einem hölzernen oder hörnernen (nicht eiſernen) Spatel heraus, dehnt ſie in dünnen Lagen aus, und ſtellt ſie auf den Stubenofen zum völligen Eintrocknen hin. Da ſie die Feuchtigkeit aus der Luft ſehr ſtark anzieht, ſo muſs ſie ſehr ſchnell zerrieben, und in ganz trockenen Gläſern mit gut paſſenden Stöpſeln aufbewahrt werden. Der Boraxweinſtein iſt von gelblich weiſser Farbe, ſehr leicht auf-

löslich im Waſſer, und hat einen auffallend ſauren Geſchmack; er fühlt ſich klebricht an, und zerfliefst ſehr leicht an der Luft, wobey er im Anfange ein glasartiges Anſehen erhält; man mufs ihn zwar in verſtopften trockenen Gläſern, aber nicht an einem zu warmen Orte, aufbewahren, weil er dann ſehr leicht zuſammen backt. Bey ſeiner Bereitung müſſen alle metallene Geräthſchaften vermieden werden, weil durch die überſchüſſige Säure deſſelben das Metall aufgelöſt wird.

Es iſt eine ſonderbare Erſcheinung, dafs zwey im Grunde ſchwer auflösliche Salze (denn der Borax braucht doch immer ſechs Theile kochendes Waſſer und der Weinſtein noch weit mehr) bey ihrer Verbindung ein ſo leicht auflösliches Salz darſtellen. Die Urſachen hiervon ſind bis jetzt wol noch ganz unbekannt, denn dafs der Weinſtein deſshalb auflöslicher werden ſoll, weil ein Theil ſeiner Säure mit dem im Borax im Ueberſchufs vorhandenen Natrum in Verbindung tritt, iſt deſshalb gar nicht anzunehmen, weil der mit Natrum geſättigte Weinſtein (90.) ein nicht zerfliefsbares, ſondern ſehr leicht kryſtalliſirbares, Salz liefert; zweytens iſt auch die Säure des Weinſteins nicht vollkommen geſättigt, dieſs zeigt der ſaure Geſchmack des Salzes, und endlich iſt die Gegenwart des Natrums gar nicht nothwendig, ſondern die reine Boraxſäure (5.) welche für ſich noch weit ſchwer auflöslicher als der Borax ſelbſt iſt, liefert mit dem Weinſtein ein ähnliches Salz. Es wäre wol intereſſant, zu unterſuchen, ob in dieſem Salze die Weinſteinſäure, die Borax-

säure, und das Kali noch ganz unverändert vorhanden lägen oder nicht.

Verfälschungen können mit diesem Salze nicht wohl vorgenommen werden, und es ist Pflicht eines jeden Apothekers, es selbst zu bereiten. Um zu erfahren, ob es vielleicht durch unreinliche Arbeit eisen- oder kupferhaltig ist, darf man zu der Auflösung desselben nur einige Tropfen Blutlauge (8.) setzen. Im ersten Falle entsteht ein blauer, im zweyten ein brauner Niederschlag. Uebrigens bürgt schon die weisse, wenig ins Gelbe fallende, Farbe für die reinliche Bereitung desselben.

Handbuch der Chemie von F. A. C. Gren, 2ter Theil. §. 1060 — 1062.

Handbuch der Apothekerkunst von J. F. Westrumb, §. 813 u. 814.

Grundriss der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbstädt, 3ter Theil, 1808.

90) *Tartarus natronatus*, *sal Seignette*, *sal polychrestum de Seignette*, *sal rupellensis*, *soda tartarisata*. (Seignette Salz, Polychreſtsalz, tartarisirte Soda, Rochellsalz.)

Man löse eine beliebige Quantität krystallisirtes kohlensaures Natrum (69) in acht Theilen kochendem Wasser auf, und setze der kochenden Auflösung so lange gepülverte Weinsteinkrystalle zu, bis die letzte hinzu gebrachte Portion kein Aufbrausen mehr bewirkt. Es darf nicht eher eine

neue Portion Weinſtein zugeſetzt werden, bis die vorhergehende völlig aufgelöſt iſt, und das Aufbrauſen nachgelaſſen hat. Gewöhnlich werden auf einen Theil kryſtalliſirtes Natrum $2\frac{3}{4}$ Theile Weinſtein gebraucht, man thut indeſſen wohl, das Natrum etwas prädominiren zu laſſen, wenn man ſchöne Kryſtalle erhalten will. Man filtrirt nun die Lauge, und läſst ſie 12 bis 24 Stunden an einem kalten Orte ſtehen, wo ſich die dem Weinſtein beygemiſchte weinſteinſaure Kalkerde (58.) in ſehr kleinen Kryſtallen ausſcheidet. Die abgegoſſene Lauge wird nun langſam evaporirt, bis ein auf ein kaltes Blech gebrachter Tropfen langſam erſtarrt. Eine Salzhaut zeigt ſich wegen der leichten Auflöslichkeit des Salzes nicht. Man überläſst ſie nun an einem kalten Orte der Kryſtalliſation, die nach dem zweyten oder dritten Anſchuſs rückſtändige Lauge liefert mehrentheils unanſehnliche Kryſtalle. Man kann dieſs verbeſſern, wenn man ſie nicht weiter über dem Feuer abdunſtet, ſondern an einem mäſsig warmen Orte dem freywilligen Verdunſten überläſst. Ueberhaupt erhält man, wenn man gleich im Anfange mit der Lauge ſo verfährt, ſehr ausgezeichnete und ſchöne Kryſtalle. Die eigentliche Geſtalt der Kryſtalle iſt die gemeine achtſeitige Säule, ohne Zuſpitzung, welche mehrentheils der Länge nach getheilt iſt, und alſo nur einen halben Kryſtall, oder eine fünffeitige Säule mit ungleich breiten Seitenflächen vorſtellt. Das Seignette-Salz iſt ein dreyfaches Salz, welches aus Weinſteinſäure, Kali, und Natrum beſteht. Das Kali war nämlich ſchon

im Weinſtein vorhanden, und mit der Weinſteinſäure im Ueberſchufs verbunden; dieſe überſchüſſige Weinſteinſäure wird nun durch das Natrum vollkommen geſättigt. Es iſt deſshalb dieſs Salz von dem weinſteinſauren Natron (*Natrum tartaricum*), welches durch unmittelbare Verbindung der reinen Weinſteinſäure mit Natrum erhalten wird, ſehr verſchieden; letzteres iſt ſchwerer auflöslich und kryſtalliſirt in kleinen Nadeln oder Blättchen. Wird nach Vauquelins *) Beobachtungen eine concentrirte Auflöſung des weinſteinſauren Natrums mit einer concentrirten Auflöſung von weinſteinſaurem Kali (58.) gemiſcht, ſo ſchieſst Seignette Salz an. Auch hat dieſer Chemiker, wie ſchon bey dem weinſteinſauren Kali erwähnt worden iſt, gefunden, dafs bey der vollkommenen Sättigung des Weinſteins mit Alkali jederzeit eine beträchtliche Menge weinſteinſaure Kalkerde, theils in Pulvergeſtalt, theils in kleinen nadelförmigen Kryſtallen, ausgeſchieden werde, mit welcher vorher der Weinſtein verunreinigt war.

Das Seignette-Salz hat einen kühlenden, wenig bitterlichen, Geſchmack. Es iſt ſchon an mehreren Orten (17. und 58.) bemerkt worden, dafs die Weinſteinſäure ein groſses Beſtreben zeigt, ſich mit dem Kali im Ueberſchufs zu verbinden, wodurch der Weinſtein gebildet wird. Wird die überſchüſſige Säure mit Natrum geſättiget, ſo hängt ihr

*) Allgemeines Journal der Chemie, 3ten Bandes 15tes Heft. S. 322.

dieſes doch nur ſehr locker an, und wird faſt durch jede Säure (die Kohlenſäure ausgenommen) abgeſchieden, wodurch wieder Weinſtein entſteht.

Es muſs hierauf in der Receptur Rückſicht genommen und das Seignette-Salz weder mit ſauren Dekokten, z. B. Tamarindendekokt, noch mit ſauren Zuckerſäften in Verbindung gebracht werden, weil ſich dabey jederzeit wieder Weinſtein erzeugt.

Man hat nun noch einige Methoden, das Seignette-Salz durch doppelte Wahlverwandtſchaft zu bereiten.

Man löſe eine beliebige Menge kohlenſaures Kali (55.) in einem zinnernen Keſſel in ſechs bis acht Theilen Waſſer auf, und ſättige dieſe Auflöſung mit gepülverten Weinſteinkryſtallen, deren Gewicht man genau bemerkt, es iſt nun weinſteinſaures Kali entſtanden. Man löſe jetzt in der Lauge auf ſechs Theile der verbrauchten Weinſteinkryſtalle fünf Theile kryſtalliſirtes Glauberſalz auf. Es wird wegen der geringen Waſſermenge ſchwefelſaures Kali niederfallen. Man filtrirt die Lauge noch kochend heiſs, und ſetzt ſie an einen kalten Ort zum Kryſtalliſiren hin. Es ſchieſst zuerſt noch etwas ſchwefelſaures Kali an, wovon die Lauge abgegoſſen wird. Man ſtellt ſie von neuem zum Kryſtalliſiren hin, und bemerkt, ob noch ſchwefelſaures Kali anſchieſst, wo dann die Lauge von neuem abgegoſſen und zur Kryſtalliſation des Seignette-Salzes befördert wird. Wenn man hierbey vorſichtig verfährt, ſo erhält man das Seignette-Salz rein, und

ohne eingemengtes schwefelsaures Kali, man muss nur die Lauge so lange stehen lassen, bis an dem letzten Anschusse des schwefelsauren Kali's schon Spuren der Seignette-Salzkrystallisation bemerkbar sind, worauf sie sogleich abgegossen wird; das erstere Salz krystallisirt auch schon, wenn die Lauge noch ziemlich warm ist, das letztere nur bey völliger Erkältung derselben.

Man darf sich hier nicht vorstellen, dass hier eine totale Verwechselung der Bestandtheile beider Salze Statt findet, dann könnte kein Seignette-Salz entstehen. Die Schwefelsäure des Glauberselzes entzieht der Weinsteinsäure nur so viel Kali, dass sie mit dem übrigen wieder in den Zustand des Weinsteins versetzt wird; das aus dem Glauberselze frey gewordene Natrum verbindet sich nur mit der im Weinstein prädominirenden Säure, und es entsteht Seignette-Salz.

Diese vom Herrn Professor Göttling zuerst angegebene Methode ist sehr zu empfehlen, weil man dadurch nicht nur ein reines Seignette-Salz, sondern auch ein ganz reines schwefelsaures Kali erhält, welches durch Wiederauflösen und Krystallisiren von der wenigen anhängenden Seignette-Salzlauge gereinigt werden kann.

Scheele schlug, ehe diese Methode bekannt ward, die Zersetzung des weinsteinsauren Kali's durch Kochsalz vor. Man sättigt wie vorher die Weinsteinkrystallen mit Kali, und setzt dann auf 2 Pfund der ersteren 5 Unzen 2 Drachmen Koch-

salz hinzu. Es schiefst hier beym Erkalten der Lauge das Seignette-Salz zuerst an, und aus der abgegossenen Lauge krystallisirt salzsaures Kali (Digestivsalz). Es verbindet sich hier ebenfalls die Salzsäure aus dem Kochsalze mit einem Theile Kali, das frey gewordene Natrum aber geht mit dem neu entstandenen Weinstein in Verbindung, und bildet das Seignette-Salz.

Es ist diese Methode deshalb nicht sehr zu empfehlen, weil beide Salze in ihrer Krystallisationsfähigkeit nicht sehr verschieden sind, und es hält aus diesem Grunde schwer, besonders die letzten Anschüsse des Seignette-Salzes ganz rein von salzsaurem Kali zu erhalten. Es werden dazu wiederholte Auflösungen und Krystallisationen erfordert. Bei dem jetzigen wohlfeilen Preise des Glaubersalzes ist daher die Göttlingische Methode mehr zu empfehlen.

Der Erfinder dieses Salzes war ein Apotheker Namens Seignette zu Rochelle.

Ist das Seignette-Salz nach einer der beiden letzten Methoden durch doppelte Wahlverwandtschaft erhalten worden, so kann es entweder mit schwefelsaurem Kali oder mit salzsaurem Kali verunreinigt seyn. Dieses zu entdecken, theilt man eine Auflösung desselben in destillirtem Wasser in zwey Theile, und tröpfelt in den einen Theil eine Auflösung von essigsaurem Bley (3.). Es wird auf jeden Fall ein Niederschlag entstehen, welcher, wenn das Salz rein war, reines weinsteinsaures Bley ist,

dieſes löſt ſich aber, wenn reine Salpeterſäure zugetröpfelt wird, vollkommen wieder auf, geſchieht dieſs nicht, ſo war Schwefelſäure zugegen, und der unaufgelöſte Niederſchlag iſt ſchwefelſaures Bley. In den andern Theil tröpfele man etwas ſalpeterſaure oder ſchwefelſaure Silberauflöſung (25.), bewirkt dieſe einen käſichten Niederſchlag, ſo war entweder Kochſalz oder ſalzſaures Kali vorhanden.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band, S. 127.

Handbuch der Chemie von eben demſelben, 2ter Theil, §. 1011 — 1014.

Verbeſſerungen pharm. chemiſcher Operationen von J. F. A. Göttling, S. 161.

Grundriſs der allgem. Experimentalchemie von D. S. F. Hermbſtädt, 2ter Theil. 1801.

Deſſen Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie, 3ter Theil. 1800.

91) *Tartarus ſtibiatus, Tartarus emeticus, Tartarus antimoniatus.* (Spieſsglanzweinſtein, Brechweinſtein.)

Die Vorſchrift der neuen preuſs. Pharmacopoe behauptet unter allen übrigen mannigfaltig abgeänderten Vorſchriften den Vorzug, weil nach ihr ein immer gleichförmiges Präparat erhalten werden muſs. Sie beſteht in folgenden.

Gleiche Theile fein gepülverte Weinſteinkryſtalle und Spieſsglanzſaffran (*Stibium oxydulatum ſuſcum* No. 82.) werden in einem gläſernen oder

porzellanenen Geschirre, welches in einer Kapelle mit Sand umschüttet wird, mit 24 Theilen destillirtem Wasser übergossen, und einige Stunden lang gekocht. Die Flüssigkeit wird noch warm filtrirt, und in dem nämlichen rein ausgespülten Gefäse, worin sie vorher gekocht wurde, bis zum Kryställisationspunkte abgedampft, und an einen kalten Ort gestellt. Es schiefsen kleine durchsichtige Kryställe an, deren Grundgestalt die gemeine vierseitige Säule an beiden Enden zugespitzt ist, die Zuspitzungen sind gröfser als das Prisma selbst, und daher hat der Kryställ ein octaëdrisches Ansehen; oft ist eine Seitenfläche sehr schmal, woraus die dreyseitige Säule entsteht. Die nicht kryställisirte Lauge wird abgegossen, abgedampft, von neuem zur Kryställisation befördert, und damit so lange fortgefahren, bis nichts beträchtliches mehr kryställisirt. Die noch rückständige Lauge wird als unnütz weggeworfen. Man bringt nun alle erhaltene gut getrocknete Kryställisationen zusammen, und zerreibt sie zu feinem Pulver, welches aufbewahrt wird.

Der Brechweinstein besteht aus weinsteinsaurem Kali und weinsteinsaurem Spiefsglanzoxyd. Die im Weinstein prädominirende Säure löst nämlich den unvollkommenen Spiefsglanzoxyd auf, da aber der Spiefsglanzsaffran auch etwas Schwefel enthält, so bleibt dieser zurück. Es wird also durch diese Operation ein dreyfaches Salz dargestellt, welches aus Kali, Weinsteinsäure, und unvollkommenem Spiefsglanzoxyd besteht. Die Kryställe sind an

der Luft beſtändig, nur verlieren ſie mit der Zeit ihre Durchſichtigkeit, zu ihrer Auflöſung in mittlerer Temperatur erfordern ſie achtzig Theile Waſſer. Ihr Gehalt an unvollkommenem Spieſsglanzoxyd iſt 0,37. Es war lange ein ſtreitiger Punkt, ob der Brechweinſtein durch die Kryſtalliſation, oder durch das Einkochen der Lauge bis zur Trockne, bereitet werden ſollte, und dieſer Streit entſtand daher, weil man bey Befolgung der vom Doctor Höpfner gegebenen Vorſchrift, welcher man vor allen andern den Vorzug gab, durch die Kryſtalliſation kein gleichwirkendes Salz erhielt; dieſs rührte aber daher, weil dieſe Vorſchrift gegen einen Theil Weinſtein nur einen halben Theil vollkommenen Spieſsglanzoxyd verlangt, dieſer iſt aber nicht hinreichend, um alle Weinſteinſäure zu ſättigen, und es blieb daher auch unveränderter Weinſtein vorhanden, welcher, da er etwas ſchwer auflöslicher als der Brechweinſtein ſelbſt iſt, zuerſt kryſtalliſirte. Man hielt nun dieſe erſte Kryſtalliſation für Brechweinſtein, da ſie aber dieſs nicht war, ſondern nur einen Theil des letztern eingemengt enthielt, ſo muſste natürlich ihre Brechen erregende Kraft ſchwächer ſeyn, und man zog hieraus den falſchen Schluſs, daſs das Spieſsglanzoxyd in ſehr veränderlichen Verhältniſſen in dem kryſtalliſirten Brechweinſtein vorhanden ſeyn müſſe, und man glaubte daher, ſicherer zu gehen, wenn man die ganze Lauge bis zur Trocknifs inſpiſſirte, wobey aller Spieſsglanzoxyd in dem Präparat gleichförmig vertheilt ſeyn müſſe; dieſs iſt nun zwar der Fall, allein

allein je nach dem man das Kochen eine kürzere oder längere Zeit fortgesetzt hatte, war auch der Spiefsglanzgehalt des ganzen Präparats verschieden. Wird aber beym Kochen so viel Spiefsglanzoxyd zugesetzt, dafs keine Weinsteinsäure ungesättigt bleibt, so wird man durch die Kryftallisation jederzeit ein gleichförmiges Salz erhalten, weil die Natur jederzeit bey Bildung beftimmter Formen auch beftimmte Verhältnisse beobachtet. Einen Beweis dazu liefert die nach der Kryftallisation rückftändige Lauge, welche wirklich den Spiefsglanzoxyd in gröfserer Menge enthält, fie ift nicht kryftallifirbar, weil das Verhältnifs des Spiefsglanzoxyds zur Weinfteinfäure und zum Kali von dem im kryftallifirten Salze beobachteten verfchieden ift, und fogar bey jeder einzelnen Operation verfchieden ausfallen kann; wie diefs möglich fey, wird, wie ich glaube, die Erklärung der Bergmannifchen Methode, einen Brechweinftein aus weinfteinfaurem Kali zu bereiten, am beften verfinnlichen.

Der berühmte Bergmann fand, dafs das weinfteinfaure Kali fähig fey, eine grofse Menge Spiefsglanzoxyd aufzulöfen, und dann einen wahren Brechweinftein darzuftellen, welcher von dem Erfinder *Tartarus tartarifatus antimoniatus* genannt wurde. Man kocht die Auflöfung des weinfteinfauren Kali's mit einem unvollkommenen Spiefsglanzoxyde und raucht fie nach hinlänglichem Kochen, und nachdem fie filtrirt worden ift, bis zum Kryftallifationspunkte ab. Es fchiefst wahrer Brech-

weinſtein an, aber der kryſtalliſirbare Theil der Lauge iſt weit geringer als bey Anwendung des Weinſteins ſelbſt, und man erhält nur halb ſo viel Brechweinſtein, als man weinſteinſaures Kali angewendet hat. Noch iſt zu bemerken, daſs die erhaltenen Kryſtalle eben ſo, wie die aus dem Weinſtein bereiteten, ſchwache Spuren von Säure zeigen, indem ſie die ſehr verdünnte Lackmuſstinktur röthen. Es dringt ſich hier die Frage auf: wie kann ein neutrales Salz, welches das weinſteinſaure Kali doch iſt, eben die Auflöſungskraft zeigen, wie der Weinſtein ſelbſt, da dieſe Auflöſungskraft von der im Weinſtein prädominirenden Säure doch einzig nur zu erwarten iſt? Bemerkt man den Umſtand, daſs der hier erhaltene Brechweinſtein ſauer reagirt, da doch das weinſteinſaure Kali ſelbſt keine freye Säure enthält, und daſs dabey nur wenig kryſtalliſirbares Salz erhalten wird, ſo iſt die Antwort nicht ſchwer. Wir wiſſen bereits aus andern Arbeiten, z. B. der Bereitung des vollkommenen Spieſsglanzoxyds (81.), daſs das Kali das Spieſsglanzoxyd aufzulöſen im Stande iſt; zweytens wiſſen wir, daſs derjenige Antheil von Kali, welcher die im Weinſtein prädominirende Säure erſt ſättigen muſs, wenn derſelbe ein neutrales Salz (das weinſteinſaure Kali) darſtellen ſoll, der Säure nur ſehr locker anhängt, und faſt durch jede andere Säure wieder abgeſchieden wird, wobey ſich wieder Weinſtein bildet. Man kann annehmen, daſs hier das Spieſsglanzoxyd wie eine Säure wirkt; es verbindet ſich mit dieſer Portion Kali, und es entſteht Weinſtein, deſſen prä-

dominirende Säure das Spiefsglanzoxyd ebenfalls auflöft. *) Diefe Erklärung ift nur in fo fern hinreichend, als wir durch fie von der Möglichkeit diefer Verbindung überzeugt werden, fie gewährt uns aber auch Auffchlufs über den Umftand, dafs, bey der Bereitung des Brechweinfteins mit Weinftein, die nicht kryftallifirbare Lauge mehr Spiefsglanzoxyd enthält, als die Kryftalle. Wenn nämlich die prädominirende Säure mit Spiefsglanzoxyd gefättigt ift, fo mufs neutrales weinfteinfaures Kali entftehen. Diefes wird nun nach der gegebenen Erklärung aufs neue zerlegt; es entfteht neben dem weinfteinfauren Spiefsglanze zugleich eine Verbindung des Kali's mit diefem Oxyd, und der hierdurch aufs neue entftandene Weinftein wird auf diefe Art fortwährend zerlegt, und es kann nach langem und anhaltenden Kochen endlich gar kein neutrales weinfteinfaures Kali mehr vorhanden feyn, fondern blofs weinfteinfaures Spiefsglanzoxyd und eine gefättigte Verbindung des Kali's mit Spiefsglanzoxyd **). Da aber,

*) Dafs hier das Spiefsglanzoxyd gegen das Kali wie eine Säure, und umgekehrt gegen die Weinfteinfäure wie ein alkalifcher Stoff wirken foll, könnte vielleicht den Einwurf veranlaffen, dafs zwey einander (freylich nur fcheinbar) entgegen gefetzte Eigenfchaften nicht einem Körper zukommen könnten; wir haben aber mehrere Beyfpiele davon, das Arfenikoxyd verhält fich zu den Alkalien wie eine Säure, und zu den Säuren umgekehrt. Durch die Electricität werden Metalle oxydirt und reducirt.

**) Diefs mufste nach der hier gegebenen Theorie erfolgen, freylich find darüber noch keine Erfahrungen vorhanden, aber ich geftehe offenherzig, dafs ich keine andere Er-

wie schon erwähnt ist, im kryſtallisirten Brechweinſtein ein beſtimmtes Verhältniſs obwaltet, ſo werden die Stoffe auch nur in dieſem Verhältniſſe zuſammen treten, und da vielleicht aus Mangel oder Ueberſchuſs des einen oder des andern Stoffs nicht alles dieſe kryſtalliſirbare Verbindung eingehen kann, ſo wird eine Quantität dieſer Stoffe in der Lauge zurück bleiben, dieſe können aber, je nach dem das weinſteinſaure Kali durch längeres oder kürzeres Kochen mehr oder weniger zerlegt worden iſt, bey jeder einzelnen Arbeit im Verhältniſſe verſchieden ſeyn, und deſshalb iſt die Kryſtalliſation unbedingt nothwendig, ſo wie auch aus eben dem Grunde die rückſtändige Lauge ganz unbrauchbar iſt.

Man kann ſtatt des Spieſsglanzſaffrans auch jedes andere unvollkommene Spieſsglanzoxyd zur Bereitung des Brechweinſteins anwenden, beſonders wird dazu auch das Spieſsglanzglas (83.) gebraucht, ſo auch die Spieſsglanzblumen. Da aber beſonders die Bereitung der letztern der Ge-

klärungsart für dieſe Operation kenne. Auch nehme ich zwar hier mit andern an, daſs der kryſtalliſirte Brechweinſtein aus weinſteinſaurem Spieſsglanz und weinſteinſaurem Kali beſtehe; aber ich vermuthe nicht ohne Grund, daſs derſelbe vielleicht aus einer geſättigten Verbindung des Kali's mit Spieſsglanzoxyd und aus weinſteinſaurem Spieſsglanzoxyd beſteht. Man könnte hierüber den Verſuch anſtellen, daſs man weinſteinſauren Spieſsglanz mit einer geſättigten kaliſchen Spieſsglanzauflöſung zuſammen brächte, und das vielleicht kryſtalliſirende Salz mit dem wahren Brechweinſtein vergliche. Mir verbieten jetzt Zeit und Umſtände, den Verſuch ſelbſt anzuſtellen.

fundheit ſehr nachtheilig iſt, ſo hat die neue preuſs. Pharmacopoe die Anwendung des Spieſsglanzſaffrans deſshalb vorgezogen, weil dieſen ſich jeder Apotheker mit leichter Mühe ſelbſt bereiten kann. Das Algarothpulver (65.) wurde ehemals zur Bereitung des Brechweinſteins häufig angewendet; da dieſes aber, wie an ſeinem Orte gezeigt worden iſt, auch nach dem vollkommenſten Ausſüſsen noch Salzſäure enthält, ſo muſs es ſchlechterdings verworfen werden. Die Salzſäure hat eine nähere Verwandtſchaft zum Spieſsglanzoxyd als die Weinſteinſäure, ſie würde alſo damit verbunden bleiben, und ein äuſserſt ätzendes unſicher wirkendes Präparat darſtellen.

Alle Vorſchriften, welche zur Bereitung des Brechweinſteins vorhanden ſind, weichen bloſs in dem Verhältniſſe des Spieſsglanzoxyds zum Weinſtein, und in der Anwendung des bereits angeführten unvollkommenen Spieſsglanzoxyds ſelbſt ab, und ich kann ſie daher mit gutem Gewiſſen ſämmtlich übergehen, da die in der neuen preuſs. Pharmacopoe gegebene, aus den ſchon angeführten Gründen, unter allen die zweckmäſsigſte und vorzüglichſte iſt.

Der Brechweinſtein wird von den Alkalien und einigen Erden zerlegt, und das Spieſsglanzoxyd ausgeſchieden, es müſſen dieſe Stoffe daher bey ſeiner Verordnung vermieden werden. Auch muſs aus eben dem Grunde die Auflöſung deſſelben jederzeit mit deſtillirtem Waſſer gemacht werden, denn das Brunnenwaſſer enthält freye Kalkerde,

welche die Zerlegung bewirken kann. Zugleich aber enthält es auch oft Kochsalz, dieses wird zerlegt, und es entsteht salzsaurer Spiefsglanz, der, wie schon bemerkt ist, sehr nachtheilig wirkt; Metalle, z. B. Eisen, Kupfer, Zinn, Bley etc., müssen bey seiner Bereitung ebenfalls vermieden werden, weil sie eine nähere Verwandtschaft zur Weinsteinsäure haben, mit welcher sie sich also verbinden, und das Spiefsglanzoxyd ausscheiden.

Im Feuer wird der Brechweinstein zersetzt, indem die Säure zerstört und der Spiefsglanzkalk durch den Kohlenstoff der erstern reducirt wird, man erhält also dabey metallischen Spiefsglanz. Man kann sich aber dieser Zersetzungsmethode nicht gut bedienen, wenn man den Gehalt des Brechweinsteins an Spiefsglanzoxyd erforschen will, weil sich das reducirte Metall leicht verflüchtigt. Am sichersten erfährt man diesen, wenn man den Brechweinstein in sehr verdünnter Salzsäure auflöst, und in diese Auflösung eine blanke Zinkstange stellt. Das Spiefsglanzoxyd setzt hier seinen Sauerstoff an den Zink ab, und scheidet sich in metallischer Gestalt aus. 0,31, des erhaltenen Metalls sind gleich zu rechnen 0,37, unvollkommenen Metalloxyd.

Die Güte des Brechweinsteins hängt von der Genauigkeit bey seiner Bereitung ab. Er mufs eine weifse Farbe haben, ein wenig sauer reagiren, und an der Luft nicht feucht werden. Der durch Inspissation der Lauge bereitete hat eine gelbgrünliche Farbe und feuchtet an der Luft. Reagirt aber die Auflösung desselben sehr merklich sauer, so ist

dieſs ein Beweis, daſs nicht alle Säure mit Spieſsglanzoxyd geſättigt iſt, wie dieſs bey Befolgung der höpfneriſchen Methode der Fall ſeyn wird, man muſs dann ſeinen Metallgehalt auf die ſchon angegebene Art erforſchen. Ob der Brechweinſtein Salzſäure enthält, erfährt man durch die ſchwefelſaure Silberauflöſung (11.), welche dann einen käſichten Niederſchlag (ſalzſaures Silber) bewirkt. Daſs der Brechweinſtein beym Glühen Spieſsglanzmetallkügelchen und mit geſchwefelten Alkalien Spieſsglanzſchwefel (86.) darſtellen muſs, kann nicht als Kennzeichen ſeiner Güte, wie oft geſchieht, angeſehen werden, denn beides wird bey ſehr verſchiedenen Verhältniſſen des gegenwärtigen Spieſsglanzoxyds Statt finden; fände dieſs nicht Statt, ſo würde es gar kein Brechweinſtein, ſondern bloſser Weinſtein, ſeyn.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils, 2ter Band, S. 335.

Deſſen Handbuch der Chemie, §. 3334—3339.

Verbeſſerungen pharm. chemiſcher Operationen von D. J. F. A. Göttling, 1789. S. 141.

Berliner Jahrbuch der Pharmacie 1798. Abhandl. über den Brechweinſtein vom Herrn Apotheker J. C. F. Lucä. S. 123.

Hermbſtädts Grundriſs der allgem. Experimentalchemie etc. 3ter Theil. 1803.

Deſſen Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie. 3ter Theil. 1808.

92) *Tinctura kalina. Tinctura ſalis tartari. Tinctura antimonii acris.* (Kalitinktur. Weinſteintinktur. Scharfe Spieſsglanztinktur.)

Die Vorſchrift der neuen preuſs. Pharmacopoe iſt in ſo fern, als ſie auch für die *Tinct. antim. acris* beſtimmt iſt, von allen bisher vorhandenen ſehr verſchieden, ob ſie gleich die zweckmäſsigſte und kürzeſte iſt.

Vier Unzen friſch bereitetes trockenes ätzendes Kali (56.) werden in einem erwärmten eiſernen Mörſer zu Pulver zerrieben, und hierauf in 2 Pfund vorher im Kolben erwärmten alkoholiſirten Weingeiſt geſchüttet. Man lutirt auf den Kolben einen gläſernen Helm feſt, an welchen man eine kleine Vorlage bringt, und ſo unterhält man die Miſchung einige Tage lang in einer mäſsigen Digeſtion, bis die Tinktur eine ſehr dunkelrothe Farbe angenommen hat. Man gieſst die klare Flüſſigkeit ab, und hebt ſie in Gläſern mit eingeriebenen Stöpſeln auf.

Man hat in den Apotheken zwey in ihrer Miſchung gar nicht verſchiedene Tinkturen, nämlich die *Tinct. kalina* und *Tinct. antimonii acris.* Erſtere iſt längſt nach der hier gegebenen Vorſchrift bereitet worden, nicht ſo die letztere, deren gewöhnliche Bereitungsart folgende iſt.

Ein Theil Spieſsglanzmetall (84.), welches gleich nach dem erſten Ausſchmelzen (ohne erſt von dem wenigen Eiſen durch Salpeter gereinigt

zu werden) anwendbar ist, wird zum feinen Pulver zerrieben, und mit 5 bis 6 Theilen Salpeter in einem glühenden hessischen Tiegel verpufft. Man unterhält nach dem Verpuffen die Masse noch so lange im glühenden Flusse, bis ein darüber gehaltener nur glimmender Holzspan sich nicht mehr von selbst entzündet. Die Masse wird jetzt ausgegossen, in einem erwärmten eisernen Mörser schnell gepülvert, und mit 12 bis 16 Theilen alkoholisirten Weingeist übergossen. Man unterwirft die Mischung auf die schon beschriebene Art der Digestion, und giesst, wenn der Weingeist eine gesättigte dunkelrothe Farbe erhalten hat, die Flüssigkeit ab. Sollte das rückständige Alkali noch trocken oder nur wenig feucht seyn, so kann man eine neue Portion Weingeist darauf giesen, und damit digeriren; man kann diess so oft wiederholen, bis das rückständige Alkali so viel Wässrigkeit angezogen hat, dass es beynahe im flüssigen Zustande erscheint.

So verschieden auch die Bereitung beider Tinkturen ist, so gleich sind sie sich einander selbst, denn bey der zuletzt beschriebenen Arbeit zeigt sich ebenfalls weiter nichts, als das aus dem Salpeter abgeschiedene ätzende Kali, wirksam. Bey der Verpuffung des Salpeters mit Spiesglanzmetall entsteht vollkommenes Spiesglanzoxyd (81.), indem die Salpetersäure ihren Sauerstoff an das Metall absetzt, und es vollkommen oxydirt, das Kali wird dabey frey, und löst einen Theil des entstandenen Spiesglanzoxyds auf. Es ist aber hier der Salpeter im Ueberschuss vorhanden, und wird daher nicht alle

durch die Einwirkung des Metalls zerſetzt, deſshalb muſs das Glühen der Maſſe ſo lange fortgeſetzt werden, bis durch die Hitze alle Salpeterſäure zerſtört, und als Sauerſtoffgas und Salpeterſtoffgas entwichen iſt. Es bleibt nun bloſses Kali mit Spieſsglanzoxyd zurück; würde man dieſe Maſſe mit Waſſer auflöſen, ſo würde das Kali einen groſsen Theil des Spieſsglanzoxyds aufgelöſt erhalten, aber bey der Behandlung der Maſſe mit Weingeiſt iſt dieſs nicht der Fall, ſondern das Kali wirkt da für ſich auf den Weingeiſt, und das Spieſsglanzoxyd bleibt zurück; daſs dieſs ſeine Richtigkeit habe, findet man, wenn man die Tinktur mit einer Säure ſättigt. Es ſcheidet ſich dabey kein Spieſsglanzoxyd aus, welches, wenn derſelbe vorhanden wäre, geſchehen müſste. Ob man alſo gleich ätzendes Kali mit Weingeiſt digerirt, oder, um ſich daſſelbe zu verſchaffen, den letztern koſtſpieligen Weg einſchlägt, iſt ganz gleich. Wenn wir aber die Erſcheinungen beobachten, welche ſich bey der Behandlung des Weingeiſtes mit Kali zeigen, ſo werden wir zu der Ueberzeugung geleitet, daſs hier keine bloſse Auflöſung des Alkali's im Weingeiſte Statt finde, ſondern daſs der letztere dabey wirklich eine Zerlegung erleide. Man mag auch das ätzendſte Alkali anwenden, ſo findet ſich das rückſtändige nach der Digeſtion dennoch zum Theil mit Kohlenſäure verbunden, auch ſchieſsen in der Tinktur ſelbſt nach einiger Zeit Kryſtalle an, welche ſich als kohlenſaures Kali charakteriſiren. Das rückſtändige Kali enthält aber nicht bloſs Kohlenſäure, ſondern auch Pflanzenſäu-

re, deren Natur, so viel ich weiss, bis jetzt noch nicht genau bestimmt ist; zugleich erzeugt sich, und wenn der wasserfreyeste Weingeist angewendet wurde, eine beträchtliche Menge Wasser. Man erhält nie die aufgegossene Menge Weingeist zurück, wenn man denselben durch die Destillation wieder abscheidet. Dieſs alles sind unwiderlegliche Beweise nicht nur für die Zerlegung, sondern auch für eine Säuerung der Bestandtheile des Weingeistes, denn wir erhalten hierbey, den Aether selbst ausgenommen, ganz ähnliche Produkte, welche die zu lange fortgesetzte Destillation des Schwefeläthers (20.) liefert. Da aber, wie bey der Aetherdestillation gezeigt worden ist, zur Bildung dieser Stoffe die Einwirkung des Sauerstoffs auf den Weingeist nothwendig ist, so muss auch hier Sauerstoff vorhanden seyn, denn dass diese Zersetzung des Weingeistes durch den im ätzenden Alkali angenommenen Wärmestoff bewirkt werden solle, dieſs verdient deſshalb keine Beglaubigung, weil die Erfahrungen Hermbstädts beweisen, dass kein Wärmestoff in den ätzenden Alkalien und Erden vorhanden sey. Ich habe bereits an einem andern Orte, bey der Seifenbereitung (73.), zu beweisen mich bemüht, dass man wohl mit vieler Gewissheit den Sauerstoff als einen Bestandtheil der Alkalien ansehen könne, und sonach würde auch die Erklärung hier nicht schwer werden, wenn man annähme, dass der Sauerstoff aus dem Kali, mit einem Theil des Kohlenstoffs, aus dem Weingeiste Kohlensäure bildet, und mit dem Wasserstoff das Wasser. Das hierdurch modificirte

Verhältnifs der Beftandtheile des Weingeiftes conftituirt die Pflanzenfäure; übrigens gilt diefes nur von einem kleinen Theile des Weingeiftes, denn der gröfste Theil deffelben bleibt unzerlegt, doch kann durch wiederholtes Abziehen des Weingeiftes über frifches ätzendes Alkali oder auch über ätzende Kalkerde und Schwererde derfelbe ganz zerlegt werden. In wie fern aber das Kali hierbey eine Veränderung erleidet, darüber find noch keine Erfahrungen vorhanden; denn dafs es mit Kohlenfäure und Pflanzenfäure gefättigt erfcheint, diefs ift kein Beweis für feine Veränderung, weil es unferer jetzigen Vorftellungsart zu Folge doch immer noch Kali bleibt; ob diefs aber wirklich der Fall fey, diefs verdient nähere Unterfuchung, und die durch genaue Verfuche hierüber gefammelten Erfahrungen würden diefe Wiffenfchaft fehr bereichern.

Eine gut bereitete Kalitinktur mufs eine gefättigte dunkelrothe ins Braune fallende Farbe haben. Zu ihrer Bereitung mufs jederzeit ganz waffertreyer alkoholifirter Weingeift angewendet werden, und die Gefäfse, worin fie aufbewahrt wird, müffen genau verfchloffen feyn, weil das Kali fonft Kohlenfäure aus der Luft anzieht, und fich ausfcheidet.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band, S. 67.

Handbuch der Chemie von eben demfelben, 2ter Theil, §. 1839 u. 1840. 3ter Theil, §. 3297.

Grundrifs der theoret. und experimentellen Pharmacie etc. von D. S. F. Hermbftädt, 3ter Theil. 1808.

93) *Zincum oxydatum album. Flores Zinci* (*Lana philoſophica.*) (Weiſser Zinkkalk, Zinkblumen. Philoſophiſche Wolle.)

Die gewöhnliche Bereitung der Zinkblumen iſt, daſs man eine beliebige Menge reinen Zink (94.) in einen walzenförmigen mit einem Deckel verſehenen heſſiſchen Schmelztiegel bringt, und dieſen bis zum Schmelzen des Zinks erhitzt. Man nimmt den Deckel mit Behutſamkeit ab, um das Einfallen von Kohlenſtaub zu verhüten; der ſchmelzende Zink findet ſich auf der Oberfläche mit einer grauen Haut bedeckt, welche man mit einem eiſernen Spatel auf die Seite ſchiebt. Die metalliſche Oberfläche des Zinks geräth ſogleich in Flamme, welche mit verſchiedenen, beſonders gelber und blauer, und der daraus entſtehenden grünen, Farben ſpielt. Es ſteigen von dem ſchmelzenden Zink weiſse ſpinnewebenartige Flocken auf, welche entſtehen, indem der metalliſche Zink ſich verflüchtigt, während dieſer Verflüchtigung aber oxydirt wird. Dieſe weiſsen ſehr zarten Flocken fliegen im Laboratorio wie Spinnewebe herum. Man jagte ihnen ehemals nach, fing ſie mit einer Art von Schmetterlingseiſen, und nannte ſie philoſophiſche Wolle, ein kurioſer Name. Sie ſind von dem mehr dichteren, im Tiegel zurück bleibenden, Zinkoxyd gar nicht verſchieden. Der ſchmelzende Zink wird bey der Berührung mit der Luft immer von neuem mit einer gelben Haut bedeckt, welche man mit einem eiſernen Spatel wegnimmt, um der Luft neue Berührung

mit dem metallischen Zink zu verschaffen. Ist der Zink vollkommen rein, so erscheint das Oxyd zwar Anfangs in der Hitze gelb, beym Erkalten aber wird es vollkommen weifs. Nach und nach wird aller metallische Zink oxydirt, und bis auf den kleinsten Antheil in weifses Zinkoxyd verwandelt. Um besser zu arbeiten, und das sich bildende Zinkoxyd leicht wegnehmen zu können, mufs man den Tiegel schief in den Ofen einstellen, so dafs der Rand desselben auf einer Kante des Ofens zu liegen kommt; man vermeidet dadurch nicht nur das Einfallen von Kohlenstaub, sondern man wird auch beym Herausnehmen des entstandenen Zinkoxyds weniger von der Hitze beläftigt. Es ist nicht zu vermeiden, dafs beym Herausnehmen des Zinkoxyds nicht zugleich kleine Theile des metallischen Zinks damit gemengt bleiben sollten; diese wegzuschaffen, mufs man denselben fein reiben, und mit Wasser abschlämmen, wo die metallischen Zinktheilchen zurück bleiben.

Da das weifse Zinkoxyd auch zum innerlichen Gebrauch verwendet wird, so mufs zu dessen Bereitung jederzeit der reinste Zink genommen werden. Die neue preufs. Pharmacopoe gibt zur Bereitung desselben folgende Vorschrift.

Eine beliebige Menge reiner schwefelsaurer Zink (95.) wird in 10 Theilen kochendem Wasser aufgelöst, und der Auflösung so lange kohlensaures Natrum zugesetzt, als noch ein Niederschlag sich zeigt, von diesem wird die überstehende

Flüſſigkeit abgegoſſen, worauf man ihn ſorgfältig mit Waſſer auswäſcht, trocknet und in verſchloſſenen Gefäſsen aufbewahrt.

Bey der erſten Operation wird der metalliſche Zink, durch Aufnahme des Sauerſtoffs aus der atmoſphäriſchen Luft, oxydirt und in weiſses Zinkoxyd verwandelt. Wegen der Schnelligkeit der Oxydation bemerken wir dabey das aus dem Sauerſtoffgas frey werdende Feuer. Bey der zweyten Arbeit, wo das Zinkoxyd, durch die Zerſetzung des ſchwefelſauren Zinks, erhalten wird, wird daſſelbe nicht erſt erzeugt, ſondern der Zink iſt ſchon im oxydirten Zuſtande mit der Schwefelſäure verbunden. Beym Zuſatze des Natrums verbindet ſich dieſes mit der Schwefelſäure; die Kohlenſäure wird ausgeſchieden, und verbindet ſich mit dem Zinkoxyd, dieſer iſt alſo von dem durchs Schmelzen des Zinks bereiteten Kalke durch ſeinen Kohlenſäuregehalt verſchieden.

Es muſs zur Fällung des Zinkoxyds jederzeit der reinſte ſchwefelſaure Zink genommen werden. Der Goslariſche Zinkvitriol enthält mehrentheils Bley, Kupfer und Eiſen, und wenigſtens muſs man dieſen, nach der beym ſchwefelſauren Zink angegebenen Methode, vorher reinigen, ehe man ihn zur Bereitung des Zinkoxyds anwendet.

Das reine Zinkoxyd muſs eine völlig weiſse Farbe haben, in der Hitze zwar gelb werden, aber beym Erkalten ſeine vorige Weiſse wieder erhalten,

ist dieſs nicht der Fall, ſo enthält es Eiſenoxyd. In der verdünnten Schwefelſäure muſs es ſich vollkommen auflöſen, und damit eine farbenloſe Auflöſung darſtellen. Bleibt ein weiſser Bodenſatz, ſo enthält es Bley, und es iſt hier ſchwefelſaures Bley entſtanden.

Das Kupfer entdeckt ſich nicht nur ſchon, durch die ins Grüne fallende Farbe des Zinkoxyds, und der ſchwefelſauren Auflöſung deſſelben, ſondern wenn man dieſe Auflöſung mit ätzendem oder kohlenſaurem Ammonium überſättigt, ſo wird das reine Zinkoxyd ausgeſchieden, war aber Kupfer vorhanden, ſo iſt die überſtehende Flüſſigkeit nicht farbenlos, ſondern blau.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band, S. 314.

Handbuch der Chemie von eben demſelben, 1ſter Theil, §. 3218 — 3220. §. 3225.

Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbſtädt. 3ter Theil, 1808.

94) *Zincum purum.* (Reiner Zink, oder Spiauter.)

Nur der aus Oſtindien zu uns kommende Zink iſt rein, der Goslariſche iſt faſt jederzeit mit Bley und Eiſen verunreinigt, doch läſst er ſich von dieſen Metallen ſehr leicht auf folgende Art reinigen.

Man ſchmelze den Zink in einem Tiegel, und trage, unter beſtändigem Umrühren deſſelben mit einem eiſernen Stabe, ganzen Schwefel in kleinen Quantitäten hinzu. Wird dieſer nicht verändert, ſo iſt der Zink rein, und bedarf keiner Reinigung; wird aber der Schwefel verſchlackt, ſo enthielt der Zink fremde Metalle. Man nimmt dieſe Schlacken hinweg, und ſetzt von neuem Schwefel hinzu, und dieſe Arbeit wird ſo oft wiederholt, bis neu zugeſetzter Schwefel unverändert bleibt; nur ein ſo gereinigter Zink iſt brauchbar.

Dieſe Reinigungsmethode gründet ſich auf die nahe Verwandtſchaft des Schwefels zu den beygemiſchten Metallen. Der Zink, ob er ſich gleich in der Natur mit Schwefel verbunden findet, hat aber doch bis jetzt auf chemiſchem Wege noch nicht damit verbunden werden können; da aber die ihm beygemiſchten Metalle leicht mit dem Schwefel eine Verbindung eingehen, ſo gibt dieſs ein Mittel ab, den Zink zu reinigen.

Man kann die Reinheit des Zinks nicht nur durchs Schmelzen mit Schwefel erfahren, ſondern auch, wenn man denſelben in verdünnter Schwefelſäure auflöſt, und mit dieſer Auflöſung die bereits beym Zinkoxyd angezeigten Proben vornimmt.

Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbſtädt. 3ter Theil. 1808.

95) *Zincum ſulphuricum*, *Vitriolum Zinci*, *Vitriolum album*, *Gilla Theophraſti.* (Schwefelſaurer Zink, Zinkvitriol, weiſser Vitriol, weiſser Galitzenſtein.)

Wir erhalten den ſchwefelſauren Zink gewöhnlich aus Goslar, wo er durch Auslaugen geröſteter, Zink-, Eiſen-, Kupfer-, Bley- und Silberhaltiger Erze gewonnen wird. Schon der verſchiedene Metallgehalt dieſer Erze läſst ſchlieſsen, daſs daraus kein reiner Zinkvitriol erhalten werden kann, und dieſs iſt auch der Fall, indem er gewöhnlich Eiſen, Bley und Kupfer enthält, er darf alſo in dieſem unreinen Zuſtande nicht zum mediziniſchen Gebrauch verwendet werden. Man kann ihn aber ſehr leicht reinigen, wenn man denſelben in kochendem Waſſer auflöſt, und dieſe Auflöſung eine Zeit lang mit fein zertheiltem metalliſchen Zink *) kocht, man

*) Der Zink hält das Mittel zwiſchen dehnbar und ſpröde, man kann ihn aber ſo ſpröde machen, daſs er ſich ſehr

filtrirt hierauf die Flüſſigkeit, und ſtellt ſie zum Anſchieſsen hin.

Der Zink hat eine ſehr nahe Verwandtſchaft zum Sauerſtoffe, er entzieht dieſen den fremden mit der Schwefelſäure verbundenen Metalloxyden, dieſe werden dadurch reducirt, und ſcheiden ſich aus. Die Auflöſung wird alſo reinen ſchwefelſauren Zink enthalten.

Man kann aber den ſchwefelſauren Zink durch die Auflöſung des reinen metalliſchen Zinks (94.) in verdünnter Schwefelſäure ſelbſt bereiten, und dieſs verlangt die neue preuſs. Pharmacopoe. Wendet man hierzu reinen Zink an, ſo erhält man gleich ein zum mediziniſchen Gebrauch anwendbares Salz.

Man trage zerkleinerten Zink in eine beliebige Menge verdünnter Schwefelſäure. Es entſteht ein lebhaftes Aufbrauſen, welches durch das in groſser Menge entweichende Waſſerſtoffgas bewirkt wird, den Zink ſetze man in einem Verhältniſſe zu, daſs ein Theil deſſelben noch unaufgelöſt zurück bleibt. Nach vollendeter Auflöſung wird die Flüſſigkeit filtrirt, und, im Fall ſie ſchon hinlänglich concentrirt ſeyn ſollte, zur Kryſtalliſa-

leicht zum groben Pulver bringen läſst, wenn man ihn beynahe bis zum Schmelzen erhitzt, und ſchnell erkalten läſst, doch darf er nicht zum Schmelzen kommen.

tion hingeſtellt. Die Kryſtalle ſind vollkommen weiſs, und bilden ausgezeichnet ſchöne vierſeitige, etwas platte Säulen, mit vierflächiger Zuſpitzung. Wenn die Schwefelſäure in der Auflöſung noch prädominirt, ſo hat die Kryſtalliſation Schwierigkeiten. Das Salz iſt ſehr leicht auflöslich im Waſſer, und braucht bey mittlerer Temperatur etwas über zwey Theile davon.

Auf die Auflöſung des Zinks in verdünnter Schwefelſäure iſt die bey dem ſchwefelſauren Eiſen (34.) gegebene Erklärung ebenfalls anwendbar. Das Waſſer, womit die Schwefelſäure verdünnt iſt, wird nämlich zerſetzt, der Sauerſtoff deſſelben tritt an den Zink, und oxydirt denſelben, der Waſſerſtoff hingegen entweicht in Gasgeſtalt, das entſtandene Zinkoxyd wird nur von der Schwefelſäure aufgenommen, und conſtituirt mit derſelben den ſchwefelſauren Zink.

Man kann, um die Reinheit des ſchwefelſauren Zinks zu erfahren, mit einer Auflöſung deſſelben alle die ſchon bey dem Zinkoxyd (95.) angegebenen Proben anſtellen; wird das Zinkoxyd aus der Auflöſung durch Alkali niedergeſchlagen und geglüht, ſo wird es zwar gelb, aber dieſe Farbe ändert ſich beym Erkalten wieder in weiſs. Schwefelſaures Bley kann die klare Auflö-

ſung des ſchwefelſauren Zinks nicht wohl enthalten, weil dieſes wegen ſeiner Schwerauflöslichkeit zurück bleibt.

Pharmacologie von F. A. C. Gren, 2ten Theils 2ter Band. S. 317.

Handbuch der Chemie von eben demſelben, 3ter Theil. §. 3222—5226.

Grundriſs der theoret. und experimentellen Pharmacie von D. S. F. Hermbſtädt, 3ter Theil, 1808.

Ende.

BRESLAU 22. 1. 21

200
NS